

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-157414

(43)Date of publication of application : 05.07.1991

(51)Int.Cl.

C08G 18/62

B05D 7/24

B32B 27/30

C08L 75/00

C08L 75/00

(21)Application number : 01-295676

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1989

(72)Inventor : ABE HIROSHI
MIYAKE AKITAKA
MORISHITA NATSUKI
OSHIKAWA YOSUKE

(30)Priority

Priority number : 01191825 Priority date : 25.07.1989 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF THERMOSETTING COVERING SHEET AND COVERED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting covering sheet in an uncured state or semicured state, being applied to the surface of article, being thermally cured, providing the surface of article with desired function by blending a specific reactive acrylic resin with blocked isocyanate and functional imparter.

CONSTITUTION: A reactive acrylic resin which contains plural hydroxyl groups and/or carboxyl groups, has 100,000-1,000,000 weight-average molecular weight and is solid at normal temperature is blended with a blocked isocyanate and a functional imparter (preferably rust preventive, luster adjuster, photochromic compound, electroconductive material or condensation inhibitor) and, if necessary, unblocked isocyanate and one or more of melamine-based crosslinking agent and epoxy-based crosslinking agent to give a thermosetting covering sheet which is applied, carries out after-processing such as bending processing or drawing processing before curing, has excellent thermal stability and will not be cured during preservation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-157414

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 18/62
B 05 D 7/24
B 32 B 27/30
C 08 L 75/00

識別記号

NEN
3 0 2 T
A
NGA
NGB

庁内整理番号

7602-4 J
8720-4 F
8115-4 F
7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月5日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全40頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性被覆用シートと被覆物の製造方法

⑯ 特 願 平1-295876

⑰ 出 願 平1(1989)11月13日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月25日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-191825

㉑ 発 明 者	阿 部 弘	大阪府高槻市野田2丁目19番5号
㉒ 発 明 者	三 宅 顕 隆	大阪府茨木市見付山2丁目1番6号
㉓ 発 明 者	森 下 夏 樹	大阪府三島郡島本町百山2番2号
㉔ 発 明 者	押 川 洋 介	大阪府三島郡島本町百山2番2号
㉕ 出 願 人	積水化学工業株式会社	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性被覆用シートと被覆物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は半硬化状態の熱硬化性被覆用シートであつて、該熱硬化性樹脂組成物は、複数個の水酸基、アミノ基、又は／及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、樹脂で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、機能性付与剤と、を主成分として含有する熱硬化性被覆用シート。
2. 前記熱硬化性樹脂組成物には、さらにブロックされていないイソシアネート、メラミン系架橋剤及びエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の架橋剤が含有されている請求項1記載の熱硬化性被覆用シート。
3. 前記機能性付与剤が、防錆剤である請求項1又は2記載の熱硬化性被覆用シート。
4. 前記機能性付与剤が、光子からなる光沢制

御剤である請求項1又は2記載の熱硬化性被覆用シート。

5. 前記機能性付与剤が、フォトリソミック化合物である請求項1記載の熱硬化性被覆用シート。
6. 前記機能性付与剤が、導電性材料である請求項1又は2記載の熱硬化性被覆用シート。
7. 前記機能性付与剤が、結露防止剤である請求項1又は2記載の熱硬化性被覆用シート。
8. 複数個の水酸基、又は／及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、を主成分として含有する熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は半硬化状態の表面層と、請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は半硬化状態の表面層とが積層されている熱硬化性被覆用シートであつて、請求項1記載の機能性付与剤が、 C_nF_{2n+1} 基を有するフッ素化合物である請求項1又は2記載の熱硬化性被覆用シート。

9. 複数個の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000~1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、を主成分として含有する熱硬化性樹脂組成物を含む樹脂液を調製する工程と、

樹脂液を加工可能な被着体の表面に塗布する工程と、

樹脂液中に含まれる反応性アクリル樹脂の一部とブロックイソシアネートの一部とを反応させて被着体の表面に半硬化状態の熱硬化性樹脂層を形成する工程と、

被着体を加工した後、加熱して熱硬化性樹脂層を硬化させる工程と、

を包含する被覆物の製造方法。

10. 前記樹脂液中に含まれる反応性アクリル樹脂の一部とブロックイソシアネートの一部との反応は、該樹脂液に含まれるブロックイソシアネートのイソシアネート基の2~80%を反応させるものである請求項9記載の被覆物の製造方法。

がなく、かつシート状であるが故に乾燥の必要もない。しかし、このシートは、主に軟質ポリ塩化ビニルから形成されているので硬度が低く、そのため耐摩耗性に劣る。

この改善方法として、貼付け後、シートを硬化させることにより、表面硬度の高い被膜を形成する技術が提案されている。例えば、特公昭57-13425号公報には、多孔性シート状基材にラジカル反応開始剤を含浸させて開始剤含浸シートを形成し、そのシートの片面又は両面にポリマーとラジカル反応性モノマー等とを含有する層を積層してなる熱硬化型複合シートが提案されている。特公昭60-21630号公報には、熱可塑性およびノ又はゴム質からなる自己支持性の連続膜内に、常温で固体状のラジカル反応性不飽和化合物を含む粉末と、常温で固体状のラジカル反応開始剤を含む粉末とを保持させたシートが提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

特公昭57-13425号公報に開示された複

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、家具、銅板等の物品表面の防食、装飾、表示等を目的として、それら物品の表面に貼付け熱硬化して用いられる熱硬化性被覆用シートと、金属板等の加工可能な被着体表面に硬質の被膜が形成された被覆物に関する。

(従来の技術)

家具、銅板等の物品表面を、装飾、表示、防錆、あるいは他の機能を付与するために、一般には塗料が用いられている。

有機溶剤系の塗料や粉体塗料を用いた場合には、作業環境を悪くする。水性塗料を用いる場合には、作業環境を損ねることはないが、乾燥時間が長くなるか、塗料の乾燥のために多大なエネルギーを必要とするといった問題がある。

そこで、近時ではポリ塩化ビニルを主体とする被覆用シートが提案されている。このシートは、家具、銅板等の被着体表面に貼付けて使用する。このシートを用いるときは、作業環境への悪影響

合シートは、ラジカル反応性不飽和化合物を有する層と、ラジカル反応開始剤を有する層とが積層された構造をしている。従つて、加熱、加圧時に均一な硬化反応を行わせるには、両層を均一に接触させる必要があるため、加熱および加圧の制御が難しく、また均一な硬化被膜を形成することが難しい。また、この複合シートでは、ラジカル反応開始剤を含浸させるシート状基材として、紙、織布、不織布等を用いているため、複合シートを凹凸や曲面を有する被着体の表面へ被覆する場合には、複合シートが伸び離れて「しわ」が形成され易く、被着体表面に良好な被膜を形成することが難しい。

特開昭60-21630号公報に開示されたシートは、^{展延}展延性があり凹凸や曲面への貼付けは可能と考えられる。ところが、このシートでは、ラジカル反応性不飽和化合物を含む粉末と、ラジカル反応開始剤を含む粉末とが直接接触することなく熱可塑性樹脂層等を介して存在している。そして、加熱により両粉末及び樹脂層を熔融混合し、

反応硬化させるようにしている。シート材料の特性が粉末の粒径および混合性に左右され易い。このシートを製造する際に、両粉末が接触すると反応が始まるので、各粉末を冷凍した状態で粉砕および混合する必要がある。従つて、混合性が悪く、不均一な塗膜が形成され易く、表面性能はもとより、顔料分散性等の外観上に問題があつた。

また、シートの表面に、次のような種々の機能を付与することが望まれる。

①被着体が金属で形成されている場合には、シートに防錆性を付与すること。

②シート表面の光沢(グロス)を調整すること。

従来では、工紙からの転写によつて、シート表面の光沢を変化させる方法が提案されている。この方法では、シートを加熱して硬化させる時に、シート表面の樹脂が溶融するので、所望とする光沢を有するシートを得ることが難しい。

③シート表面にフォトクロミック特性を付与すること。

例えば、特公昭57-10913号公報には、

を有し、シートを用いた場合には、このシートは可撓性を有していないので、曲面を有する複雑な形状の被着体に貼付けすることは困難であつた。

④シート表面に結露を生じないようにすること。

例えば、特公昭62-2501718号公報には、水溶性又は油性液中に高吸水性樹脂を配合した塗料が提案されている。このような塗料は、塗料の粘度や濃度を調節する必要がある。その作業が煩雑となる。塗料を乾燥する必要がある。従つて、上記した欠点を有する。

⑤シートの硬化後の表面を汚れ難くすること。

一方、表面に被膜が設けられた被覆物としては、例えば、特公昭57-53145号公報に開示されているように、金属板等の被着体表面に、低分子量のプレコートメタル用塗料を塗布、乾燥して得た、いわゆるプレコートメタル被覆物が提案されている。

しかし、上記のようにして得られた被覆物は、プレコートメタル用塗料が完全に硬化している。従つて、被覆物を加工(プレス等による曲げ加工、絞

フォトクロミック化合物が含有される粘着剤層と、この粘着剤層が貼付けられた樹脂フィルムからなる粘着フィルムが提案されている。しかし、この粘着フィルムは合成樹脂製フィルムを用いているので、曲面にも貼付けすることはできるが、シート表面の硬度は低く、傷が付き易い。

④シート表面にほつりが付着するのを防止すること又はシートを導電性にする。

プラスチック成形体、又は金属成形体などに用いられる荷電防止剤；電気ノック用下地塗料；電極用、ボルム用、コンデンサー用、基板印刷用の電子材料塗料；など導電性を有する塗料が従来より用いられている。

例えば、特開昭60-219270号公報には、バインダーと、導電性粉末とを含有し、光、放射線、電子線等で硬化する塗料とシートが開示されており、この塗料又はシートを用いることにより、硬度、強度、導電性、透明性に優れた硬化膜を得ることができる。

しかし、塗料を用いた場合には、上記した欠点

り加工)すると、塗膜にひび割れや剥がれが発生し易い。また、被覆物の加工に伴う塗膜の過剰性を考慮して塗膜厚さを敢て低く設定すると、加工時の押え圧によつて塗膜が剥れるため厚みむらを生じる。その結果、塗膜の平面性が損なわれる。塗膜厚さを上げるために塗料を初期硬化(Bステージ化)させると、塗膜の樹脂が低分子量であるので加工時に上記したような割れや剥がれが発生してしまふ。従つて、プレコートメタル被覆物を、大きく加工することはできなかった。

本発明は上記欠点を解決するものであり、その目的とするところは、硬化前では良好な延展性、可撓性を有して凹凸面や曲面を有する被着体表面へ良好に被覆することができ、硬化後では均一被膜を有し、かつ硬度の高い被膜を形成することができる熱硬化性被覆用シートを提供することにある。

本発明の他の目的は、シートの硬化後は、種々の機能を有する熱硬化性被覆用シートを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、熱安定性が良好であつて、保管中に硬化することのない熱硬化性被覆用シートを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、被覆の平面性が低下したり、割れ等を生じることなく、曲げ加工、絞り加工等の後加工が支障なく行える被覆物の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の熱硬化性被覆用シートは、熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は半硬化状態の熱硬化性被覆用シートであつて、該熱硬化性樹脂組成物は、複数個の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、機能性付与剤と、を主成分として含有しており、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の他の熱硬化性被覆用シートは、熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は半硬化状態の裏面層と、熱硬化性樹脂組成物からなる未硬化又は

と、樹脂液を加工可能な被覆体の表面に塗布する工程と、樹脂液中に含まれる反応性アクリル樹脂の一部とブロックイソシアネートの一部とを反応させて被覆体の表面に半硬化状態の熱硬化性樹脂層を形成する工程と、被覆体を加工した後、加熱して熱硬化性樹脂層を硬化させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の熱硬化性被覆用シートは、熱硬化性樹脂組成物をシート状に形成したものである。このシートは硬化前では三次元曲面(凹凸面)を有する被覆体表面にも貼付けできる程度の延展性と可撓性を有している。シートを被覆体に貼付けた後、ブロックイソシアネートの反応温度(反応温度以上を含めるものとする)に加熱することにより、そのブロック剤を脱離させてシート中に含まれるブロックイソシアネートのイソシアネート基と反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基とを反応させてシートを硬化させる。

また、熱硬化性樹脂組成物には、ブロックされていないイソシアネート、メタリン系架橋剤、エ

半硬化状態の裏面層とが積層されている熱硬化性被覆用シートであつて、該裏面層を形成する熱硬化性樹脂組成物は、複数個の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、を主成分として含有し、表面層を形成する熱硬化性樹脂組成物は、複数個の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、 CnF_{2n+1} 基を有するフッ素化合物と、を含有しており、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の被覆物の製造方法は、複数個の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり、常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、を主成分として含有する熱硬化性樹脂組成物を含む樹脂液を調製する工程

ボキシン系架橋剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の架橋剤がさらに含まれていてもよい。この組成物から得られる熱硬化性被覆用シートは常温で架橋剤が反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基の一部と反応することにより半硬化状態となつている。そして、このシートを被覆体に貼付けた後、ブロックイソシアネートの反応温度に加熱することにより、シート中のブロックイソシアネートのイソシアネート基と反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基とを反応させてシートを完全に硬化させる。このように、半硬化状態のシートを用いることにより、シートに延展性及び可撓性をさらに付与して加工時のひび、割れ等を防止すると共に、平面性を付与して硬化後の外観性を高めることができる。

本発明の熱硬化性被覆用シートに、種々の機能を付与するために、熱硬化性樹脂組成物には、さらに次のような機能性付与剤を配合することができる。

①防錆剤、②粒子からなる光沢付与剤、③フォトクロミック化合物、④導電性材料、⑤結露防止剤、⑥フッ素化合物等。

上記①防錆剤を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、シートを金属材料で形成された被着体表面へ貼付けて硬化させた際に、被着体の防錆を行うことができる。

上記②光沢付与剤を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、シートを硬化させる際に、シート表面が溶融することにより粒子が露出するため、シート表面の光沢（光の反射率）が変わる。

上記③フォトクロミック化合物を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、シートの硬化後、紫外線等の光の照射によつて可逆的に色の変化が行える。

上記④導電性材料を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、シートの表面抵抗値及び体積抵抗値を減低することができる。従つて、例えば、表面抵抗値を $10^8 \Omega \text{cm}$ 程度とすることにより、ほこりの付着を防止することができ、体積固有抵抗値を $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下とすることにより、導電性材料として用いる

ことができる。

上記⑤結露防止剤を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、硬化被膜が水分を吸収するために結露を防止することができる。

上記⑥フッ素化合物を熱硬化性樹脂組成物に配合すると、シートの硬化の際にフッ素化合物がシート表面にしみだじ、硬化後の塗膜の表面エネルギーを下げる（臨界表面張力を小さくする）ことにより、汚染を防止することができる。

本発明の被覆物に用いられる熱硬化性樹脂組成物は、複数の水酸基、アミノ基又は／及びカルボキシル基を有し、重量平均分子量が $10,000 \sim 1,000,000$ であり、常態で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、を主成分として含有する。熱硬化性樹脂組成物は上記した架橋剤をさらに含有してもよい。

この熱硬化性樹脂組成物を溶剤に分散あるいは溶解させて樹脂液を調製し、樹脂液を被着体に塗布し、加熱あるいは上記した架橋剤と反応性アクリル樹脂との反応により被着体表面に半硬化状態

の熱硬化性樹脂層が形成される。熱硬化性樹脂組成物として、上記反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートとを主成分とするものでは、樹脂液を被着体に塗布した後、ブロックイソシアネートの反応温度に加熱することにより、反応性アクリル樹脂とブロックイソシアネートの一部を反応させて半硬化状態の熱硬化性樹脂層が形成される。架橋剤を含むものでは可使時間内で樹脂液を被着体に塗布した後、架橋剤と反応性アクリル樹脂との反応により半硬化状態の熱硬化性樹脂層が形成される。

このような樹脂層が設けられた被着体では、熱硬化性樹脂層が半硬化状態であつて完全に硬化していないので、被着体を大きく加工（曲げ加工や絞り加工）したとしても、熱硬化性樹脂層は被着体の変形に良好に追従し、かつ熱硬化性樹脂層の膜厚が大きく低下して表面の平面性が低下することがない。そして、被着体を所望形状に加工した後、熱硬化性樹脂層（及び被着体）をブロックイソシアネートの反応温度に加熱することにより、

反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又は／及びカルボキシル基とブロックイソシアネートのイソシアネート基とを反応させて強固な被膜を有する被覆物を得ることができる。

次に、本発明で用いられる各材料について詳細に説明する。

〔反応性アクリル樹脂〕

反応性アクリル樹脂は、複数の水酸基、アミノ基又は／及びカルボキシル基を有し、常態（ 25°C ）で固体状のアクリル系ポリマーである。反応性アクリル樹脂は、例えば、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、スチレン誘導体モノマーと、 α -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのような水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー、 α -アミノエチル（メタ）アクリレートのようなアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー又は／及び（メタ）アクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーとを各電離酸化物や連鎖移動剤等を触媒として共重合させて得ることができる。

上記(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート等があげられる。スチレン誘導体モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン等があげられる。

反応性アクリル樹脂の重量平均分子量(M_w)は、開始剤を用いて重合反応を行う際の条件により変化させることが可能である。本発明に用いられる反応性アクリル樹脂は、その重量平均分子量が100,000~1,000,000の範囲のものが選択される。反応性アクリル樹脂の重量平均分子量が100,000を下回ると、得られた被覆用シートはシート形状を保持することが困難となる。

性アクリル樹脂と他の重合体又は単量体とをブロックあるいはグラフト重合した共重合体として用いることもできる。他の重合体又は単量体としては、アクリル系はもちろんのこと、スチレン系、マレイン酸系、イミド系等のアクリル系材料と相溶性のよい材料を用いることができ、さらに、シリコン系、フッ素系材料等を用いることもできる。この場合、得られた共重合体の重量平均分子量は上記範囲内としてもよく、あるいは前述の反応性アクリル樹脂に共重合体を混合して混合物の重量平均分子量を上記範囲内に調整してもよい。後者の場合は、特に、各種被着体、例えば、メラミン樹脂やエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、アセタール樹脂、ポリオレフィン等の高分子材料表面との接着力を制御する場合に好ましい。

〔ブロックイソシアネート〕

上記ブロックイソシアネートは、主に反応性アクリル樹脂を硬化させるための加熱反応型硬化剤として用いられる。ここで、ブロックイソシアネ

従つて、貼付け作業時の延伸に対して充分な伸びが得られず、場合によつてはシートにひび割れが発生する。反応性アクリル樹脂の重量平均分子量が1,000,000を上回ると、ブロックイソシアネート等と混合された上記樹脂組成物は成形性に劣り、被覆用シートを調製することが困難となる。例えば、溶剤キャスト法によつてシートを成形する場合には、溶液粘度が高くなり樹脂を低濃度でしかキャストできず、シートの膜厚を厚くすることが難しくなる。反応性アクリル樹脂の官能基価(OH基価とNH₂基価(NH₂価：重合時添加するNH₂基の量をOH価と同様の計算もしくは、NH₂基を亜硫酸と反応させOH基に変えて定置したもの)とCOOH基価(COOH価：重合時添加するCOOH基の量をOH価と同様の計算した値)との総和が20~200の範囲のものが好ましい。しかし、余り高くない表面硬度、例えば、鉛筆硬度法で2B以下(23℃)の場合は、これら範囲外であつても適用可能である。

また、反応性アクリル樹脂は、分子量の反応

ートとは、分子内に2個以上のイソシアネート基を持つイソシアネート化合物のイソシアネート基を、フェノール、オキシム、*ε*-カプロラクタム、マロン酸エステル等のブロック剤でブロックした化合物を意味する。上記イソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の単量体、又はこれらのトリメチロールアロパン付加体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体等があげられる。ブロックイソシアネートは、加熱により上記ブロック剤が脱離し、生じたイソシアネート基が反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又は/及びカルボキシル基と架橋反応を起こす。ブロックイソシアネートの含有量は、反応性アクリル樹脂が有する官能基の数と、該ブロックイソシアネートのイソシアネート基の数との比(官能基価/NCO価)が0.5~2.0の範囲となるように調整されるのが好ましく、より好ましくは0.8~1.2の範囲である。

〔ブロックされていないイソシアネート〕

上記ブロックされていないイソシアネートは、分子内に2個以上のイソシアネート基を持つイソシアネート化合物である。イソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフオスファイト、P-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の単量体、又はこれら単量体のトリメチロールプロパン付加体、イソシアヌレート変性体、ビュクレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレタン変性体、アロファネート変性体等があげられる。

た値がなく、シート作成の前に予備実験を行いその添加量を決めるのが好ましい。メラミン系架橋剤は、例えば反応性アクリル樹脂の官能基価に対して官能基：OR(エーテル価)=1:0.1~1.2となる量が好ましい。

上記エポキシ系架橋剤は、多価アルコールのグリシジル化合物のことであり、ルイス酸触媒とともに用いると効果的に架橋を行わせることができる。例えば、エポキシ系架橋剤としては、ブタジエンジオキシドやヘキサジレンジオキシドとフタル酸とのジグリシジルエステル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテルアミン、アニリンのジグリシジルエーテル、フェニレンジアミンのテトラグリシジルエーテル、スルホンアミドのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル等のグリシジル化合物や、ポリエーテル変性ジグリシジル、ポリエステル変性ジグリシジル、ウレタン変性ジグリシジル化合物(重合体)があげ

このブロックされていないイソシアネートの添加量は、反応性アクリル樹脂の官能基価に対し、そのNCO価が、OH:NCO=1:0.01~0.9となる量が好ましい。これはシートの成形方法により変えることができる。

〔架橋剤〕

上記メラミン系架橋剤は、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロール尿素、ジメチロールグアニジン、ジメチロールアセトグアニミン、ジメチロールベンゾグアニミン等の化合物(a)とブチルアルコールやプロピルアルコール等のアルコールとを反応させたエーテル化メラミン樹脂のことであり、上記化合物(a)は、メラミン、尿素、チオ尿素、グアニジン、グアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、ジシアンジアミド等の多官能のアミノ基を有する材料とホルムアルデヒドとを反応させて得られる。

これらメラミン系架橋剤の添加量は、イソシアネートのように反応性アクリル樹脂の水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基に対して決まっ

られる。

このエポキシ系架橋剤の添加量は、反応性アクリル樹脂の官能基価に対して、官能基:CH₂CH₂O(エポキシ基)=1:0.01~0.9となる量が好ましい。また、このエポキシ系架橋剤は、水酸基、アミノ基又はノ及びカルボキシル基と反応して水酸基を生成するので、同時に添加するブロックイソシアネートの添加量は、反応性アクリル樹脂の官能基の残りと生成する水酸基の当量の3~8割程度を合わせた量を添加するのが好ましい。

上記した各架橋剤の添加量は、上述した範囲が好ましいが、実際には架橋剤同士の反応、例えば、メラミン系架橋剤相互の反応、メラミン系架橋剤とエポキシ系架橋剤との反応や、これら反応物と反応性アクリル樹脂との反応等が起こるので、実際の添加量については、予備実験を行ってから決定するのが好ましい。

〔防錆剤〕

防錆剤は、加熱硬化した塗膜材料との相溶性がよいものが好ましく、鉛系か亜鉛系のものが好ま

しい。

例えば、鉛丹(光明丹)、白鉛、亜鉛化鉛、重基性硫酸白鉛、重基性クロム酸鉛、鉛酸カルシウム、クロム酸亜鉛、鉛シアナミド、亜鉛華、亜鉛末、ジンククロノート、バリウムクロノート等があり、主として鉛系、亜鉛系材料があげられる。

防錆剤の添加量はシートが使用される環境により増減され、防錆性を付与するため樹脂組成物への防錆剤の分散性の点から、樹脂固形分100重量部に対して、0.01~10重量部程度が好ましい。

〔光沢制御剤〕

光沢制御剤は、無機粒子と有機粒子を用いることができる。これらの粒子は、ブロックイソシアネートの反応温度より高い耐熱性(粒子の材質が樹脂の場合には、樹脂のガラス転移点、結晶の融点が該反応温度より高い、粒子の材質がその他の場合には、溶融又は分解温度が該反応温度より高い)を有する。粒子の形状は、例えば、多角形など、どのような形状でもよい。粒子の平均粒径は

0.1~30 μ mの範囲が好ましい。粒子の平均粒径が0.1 μ m未満ではグロス制御に關連する光の波長への影響がないためグロス制御ができず、粒子径が30 μ mを超える場合には、表面に露出する粒子径が大きくなりすぎるためグロス制御が難しくなる。

有機材料からなる粒子としては、有機顔料、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等があげられる。

有機顔料としては、例えば、芳香族アミンをジアソカップリングして得られるファストエロー、ジスアゾエロー、ジスアゾオレンジ、ナフトールレッド等の不溶性アゾ顔料；銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；フアナールレーキやタニニンレーキ、カタノール等の染色レーキ；イソインドリノエローグリーニツシュやイソインドリノエローレディツシュ等のイソインドリノ系顔料；キナクリドン系顔料；ペリレンスカーレットやペリレンマルーン等のペリレン系顔料等がある。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アニリン樹

脂、クトン-ホルムアルヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等がある。

熱可塑性樹脂としては、液晶樹脂、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフエニレンサルファイド(PPS)、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン等がある。

無機材料からなる粒子としては、重酸、鉛白、鉛丹、黄鉛、銀朱、群青、酸化コバルト、二酸化チタン、カーボンブラック、チタニウムイエロー、ストロンチウムクロノート、ジンククロノート、モリブデン赤、モリブデンホワイト、鉄黒、リトポン、エメラルドグリーン、ガネー原、コバルト青等の無機顔料；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、酸化ニオブ、窒化珪素、炭化珪素、陶器、ホーロー等の金属酸化物；鉄、クロム、ニッケル、アルミニウム、鉛、亜鉛、銅等の金属及び合金類があげられる。これらの粒子

は必要に応じて併用することができる。

シートが透明であるか、着色されているかによつて、用いられる光沢制御剤及びその添加方法が変わってくる。例えば、シートが着色されている場合には、透明な粒子を用いる方法と、シートの色と同色又は類似した色の粒子を用いる方法がある。各方法において、粒子の添加量を変えることによりシート表面のグロス制御を行うことができる。シートが着色されていない場合や下地(被着体)の色と異なる色の場合は、シートを複数層の復層構造に構成し、表面層を透明又は着色することによりグロス制御層となし、下層を着色層や印刷層としてもよい。

シートが加熱される時に、そのシート表面の樹脂組成物が溶融することによつて粒子が露出し、あるいは樹脂組成物の層厚が薄くなり、そのことによつてシート表面のグロス制御が行われるので、粒子はアクリル樹脂と相溶性の比較的悪い材料が好ましい。

これらの粒子は粉碎機により粉碎し、アルイ等

で分取されて得られる。樹脂粒子の場合は、樹脂を加熱溶解した後冷却し、通常の粉碎機により粉碎して、さらに所定の平均粒子径になるようにフルイ等で分取して得られる。

グロス値は、シートに含まれる粒子の量（体積分率）によつて大きく変化する。また、グロス値は、シートに含まれる反応性アクリル樹脂の分子量、ガラス転移点、及び粒子の種類や粒子の平均粒径によつても多少変化する。例えば、反応性アクリル樹脂（重量平均分子量250,000、ガラス転移点20℃）を用い、平均粒径2 μ m（粒径分布0.5～5 μ m）のガラス粒子を所定量添加して得られたシートのグロス値と粒子の添加量との関係は以下の通りである。

（以下余白）

表 1

添 加 量 (体積分率)	グ ロ ス 値 (60°θ 光沢)
0.5	9.0
2.0	8.5
5.0	8.0
10.0	6.5
30.0	3.0
50.0	1.0

（フोटクロミック化合物）

上記したフोटクロミック化合物には、有機材料と無機材料とがある。例えば、以下のものがあげられる。

①スピロナフトオキサジン：1,3,3-トリメチルナフトオキサジン、1,3,3-トリメチル-6-ニトロナフトオキサジン、1,3,3-トリメチル-7-ニトロナフトオキサジン、1,3,3,6'-テトラメチルナフトオキサジン、1,3,3-トリメチル-7'-ニトロナフトオキサジン、1-ベンジル-3,3'-ジメチルナフ

トオキサジン、1-ベンジル-3,3'-ジメチル-3'-メチルナフトオキサジン、1-ベンジル-3,3'-ジメチル-7'-ニトロナフトオキサジン等。

②スピロピラン系：1,3,3-トリメチル-5'-ニトロベンゾスピロピラン、1,3,3-トリメチル-6'-ニトロベンゾスピロピラン、1,3,3-トリメチルナフトスピロピラン、1,3,3-トリメチル-7'-ニトロナフトスピロピラン等。

③ハロゲン化銀、ZnS、Hg₂S₂I₂等。

反応性アクリル樹脂との相溶性及び耐久性、熱硬化の際に要求される耐熱性の点からスピロオキサジン系化合物が特に適している。これらのフोटクロミック化合物は熱硬化性樹脂組成物の固形分100重量部に対して0.5～1.0重量部程度添加するのが好ましい。フोटクロミック化合物が0.5重量部未満であると、変色（透明から着色状態又は着色状態から透明）が小さく、また1.0重量部を超える場合には着色の度合いが大きくなり過

ぎ、かつフोटクロミック化合物の劣化の進行が速まり、耐久性に劣る。

（導電性材料）

上記導電性材料は、熱硬化性被覆用シートに導電性を付与するために用いられる。

このような導電性材料としては、例えば、粒子相互に繋がりのあるカーボンブラック、アセチレンブラックや導電性チャンネルブラック、超伝導性フアーンズブラックなどの炭素系材料；ニッケル、銅、銀などの金属材料；酸化銀、硝酸銀、酸化錫、酸化亜鉛などの金属化合物；電子供与体と電子受容体とからなる電荷移動錯体；ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性高分子；等があげられる。

熱硬化性樹脂組成物中の導電性材料の含有量は、材料によつて異なるが、反応性アクリル樹脂固形分100重量部に対し5～35.0重量部が好ましい。導電性材料を添加することによりシートの表面抵抗値及び体積固有抵抗値を制御することができる。従つて、上記したように、シート表面には

こりが付着することを防止する場合や、シートを導電性部材として用いる場合等の、シートの使用条件によつて導電性材料の含有量を変化させるのがよい。導電性材料の含有量が少なければ充分な導電性が得られず、多すぎるとシート形状を保つことが困難となる。

(結露防止剤)

上記結露防止剤は、シート表面に存在する水分を適度に吸収し、乾燥時には水分を放出する物質である。結露防止剤としては、多孔質無機物質や約1000倍の水を吸収してゲル化膨潤する高吸水性樹脂があげられる。多孔質無機物質としては、例えばパーライト、ゼオライト、珪藻土などがあげられ、高吸水性樹脂としては澱粉-アクリル酸グラフト重合体、カルボキシメチルセルロース架橋体、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体等があげられる。また、上記した各物質を併用してもよい。

結露防止剤の添加量は、反応性アクリル樹脂とブロックイソシアネートの固形分の合計100重量部

高分子量化合物には、 $Rf-C_6H_4OCOCH=CH_2$ 等のアクリル系モノマー、例えば $C_6F_{13}C_6H_4OCOCH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}C_6H_4OCOCH_2CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}C_6H_4OCOCH_2C=CH_2$ 、 $C_6F_{13}C_6H_4OCH_2C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}C_6H_4C_6H_4CH=CH_2$ 等の重合体、又はその他アクリル系モノマー又はスチレン系、マレイン酸系のモノマーとの共重合体があげられる。

さらに、 $Rf-C_6H_4C_6H_4CH=CH_2$ 等のスチレン系のモノマー、例えば $C_6F_{13}-C_6H_4OCH_2C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-CH_2OC_6H_4C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-C_6H_4OC_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-C_6H_4OC_2H_4C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-C_6H_4OCH_2C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-CH_2OC_2H_4C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-C_6H_4OC_2H_4C_6H_4CH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}-C_6H_4OC_2H_4C_6H_4CH=CH_2$ 等の重合体、又はその他スチレン系モノマー又はアクリル系、ブタジエン系、マレイン酸系のモノマーとの共重合体があげられる。

フッ素化合物の添加量は、用いる反応性アクリル樹脂の分子量によつて異なる。

① フッ素化合物が低分子量物(分子量が1,000以下)である場合

加熱硬化時における反応性アクリル樹脂の動きが比較的容易であるので、フッ素化合物の添加量

量部に対して、5～300重量部が好ましい。添加量が5重量部未満では水分を^{放出}吸収し、そして結露を防止する効果が小さい。また、添加量が300重量部を超えると、シート形状を保つことが難しくなる。

(フッ素化合物)

シートに親水性又は撥油性を付与するために、フッ素化合物が熱硬化性樹脂組成物に添加される。フッ素化合物とは、 C_nF_{2n+1} 基(Rf基)を有する化合物であり、nが6以上のものが撥水、撥油性を付与する効果大きい。この C_nF_{2n+1} 基(以下、Rf基ともいう)を有する化合物は低分子量化合物(分子量が1,000以下)と高分子量化合物がある。

低分子量化合物には、例えば、 $Rf-C_6H_4OH$ 、 $Rf-C_6H_5$ 、 $Rf-C_6H_3$ 、 $Rf-CH_2CH_2COOH$ 、 $Rf-CH_2COOH$ 、 $Rf-CH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$ 、 $Rf-CH_2SCH_2CH_2CH_2COOH$ 、 $Rf-CH_2CH_2SCH_2COOH$ 、 $Rf-(CH_2)_3COOH$ 、 $Rf-(CH_2)_4COOH$ 、 $Rf-(CH_2)_5COOH$ 、 $Rf-(CH_2)_6COOH$ 、 $Rf-SNHCH_2CH_2COOH$ 、 $Rf-SNHCH_2COOH$ 等があげられる。

は熱硬化性樹脂組成物に対して0.01～1重量%程度が好ましい。フッ素化合物の添加量が0.01重量%未満であると、シートに撥水、撥油性を付与することが難しくなる。1重量%を超える場合では、硬化した被膜の表面に多量のフッ素化合物がブリードすることになる。

② フッ素化合物の重量平均分子量が1,000～10,000の場合

加熱硬化時における反応性アクリル樹脂の動きが比較的容易であるので、フッ素化合物の添加量は熱硬化性樹脂組成物に対して0.05～5重量%が好ましい。フッ素化合物の添加量が0.05重量%未満であると、シートに撥水、撥油性を付与することが難しくなる。5重量%を超えても添加効果が上がらない。

③ フッ素化合物の重量平均分子量が10,000を超える場合

フッ素化合物の添加量は熱硬化性樹脂組成物に対して0.1～10重量%が好ましい。添加量が0.1重量%未満であると、撥水、撥油性の効果は

とんどなく、また10重量部を超えても添加効果が上がらない。

フツ素化合物はシートの使用条件等により選ばれる。特に、撥水、撥油性を高めるために、及びその性能を維持するために、上記②の分子量を有するフツ素化合物が好ましい。また、この撥水、撥油性を表す目安として臨界面張力の値がある。臨界面張力の値が18 dyn/cm以下であれば、撥水、撥油性が優れており、さらに10 dyn/cm以下では撥水、撥油性の性能が非常に優れている。

〔他の添加剤〕

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、さらに必要に応じて以下の材料が添加されてもよい。

① アクリルポリオールオリゴマー、アクリルポリアミンオリゴマー等の反応性アクリルオリゴマー。

② 顔料、染料等の着色剤。

③ 老化防止剤。

④ 防かび剤。

⑤ 他の充填剤。

平均分子量が1,000を下回ると、被覆用シート of 成形性に劣り、被覆用レートの取り扱いが困難となる。重量平均分子量が10,000を上回ると、シートに可撓性がなくなり成形性が劣る。また、この反応性アクリルオリゴマーは、シート of 成形性と硬化後の被覆便度 of 関係からガラス転移点が-50℃～40℃の範囲内で、水酸基価が80～250の範囲のものが好ましい。反応性アクリルオリゴマー of 添加量は反応性アクリル樹脂固形分100重量部に対し、10～200重量部程度が好ましい。また、反応性アクリルオリゴマーは、これらの分子量範囲内 of のであれば、複数種の反応性アクリルオリゴマーを組み合わせて用いてもよい。

上記着色剤は塗料で用いられる顔料、染料等が使用できる。

例えば、顔料では、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、シアニン系顔料、キナクリドン系顔料等があげられる。染料ではアゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、ステル

上記したアクリルポリオールオリゴマーやアクリルポリアミンオリゴマー等の反応性アクリルオリゴマーは、前述 of 反応性アクリル樹脂と同様複数 of 水酸基、アミノ基又は/及びカルボキシル基を有するアクリル系 of オリゴマーであり、常態で固体、もしくは固溶体状 of ものである。このような反応性アクリルオリゴマーは、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーや2-アミノエチル(メタ)アクリレートのようなアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー又は/及び(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーとを前述 of 反応性アクリル樹脂と同様に共重合させて得ることができる。この場合は、連鎖移動剤を前述 of 反応性アクリル樹脂の場合よりはるかに多く添加し重合させる。反応性アクリルオリゴマーは、重量平均分子量が1,000～10,000の範囲 of のものが好ましく用いられる。反応性アクリルオリゴマー of 重量

ベン系染料等があげられる。アルミフレーク、ニッケル粉、金粉、銑粉等の金属粉等を着色剤として用いてもよい。高隠蔽性を有する着色剤を用いる場合には、着色剤 of 総量は樹脂 of 固形分100重量部(以下、部とする)に対して、2～100部の範囲が好ましい。

着色剤 of 種類と添加量は、導電性材料 of 種類により制約を受ける。例えば、カーボンブラックなどの材料を用いる場合には、これが黒色を示すためその含有量を減らして着色剤量を増やさなければ充分な効果が得られない。また、金属系 of 粒子を用いるものについてもその粒径が0.2μmを超えて大きいものを用いると、その大きさが可視光線の波長に近付き、又は超えるために粒子による可視光線の散乱が起こり、透明性を失い、白に近い色を持つ。従つて、これらの材料を用いる場合には導電性材料 of 影響を受けないだけの着色剤 of 添加が必要である。

上記防かび剤としては、例えば、ペンタクロロフェノール、ペンタクロロフェノールナトリウム、

パラクロロメタキシレノール等の有機金属系材料や多孔質と緻密の金属組織した金属材料があげられる。

(熱硬化性被覆用シートの調製)

このようにして各材料を混練して熱硬化性樹脂組成物を得、熱硬化性樹脂組成物から熱硬化性被覆用シートが得られる。フッ素化合物を含むシートにおいては、フッ素化合物を含む熱硬化性樹脂組成物にて表面層を形成し、フッ素化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物にて裏面層を形成し、表面層と裏面層とを積層して構成されている。表面層又は裏面層を形成する各熱硬化性樹脂組成物には、上記した各化合物及び他の添加剤が配合されてもよい。

このようにして得られる本発明の熱硬化性被覆用シートの膜厚は、シートの被着体への貼付け性や被着体への機能付与により異なる。凹凸のある被着体表面へ貼付ける場合を考慮すると、20～500 μ m程度が好ましく、平面への貼付けでは5～1,000 μ m程度でも構わない。

ある。その素材としては、例えば、未架橋型不飽和ポリエステル系接着剤、自己架橋型アクリル系接着剤等が包含される。

被着体表面が親水性である場合には上記した被覆用シートを直接被着体に貼付けあるいは接着剤層を設けたシートを用い、被着体の表面が親油性である場合には被覆用シートを直接貼付けるのが好ましい。被着体表面が撥水・撥油性の場合はシリコン系接着剤層を積層した被覆用シートを用いるのが好ましい。これら被着体への接着に関しては、熱硬化性樹脂組成物の成分として、ブロックあるいはグラフト共重合して得た反応性アクリル樹脂を用いるか、被着体に応じた接着剤層を設けることにより、支障なく種々の被着体に貼付けることができる。

② 支持層

支持層は、被覆用シートの保存時及び使用時ににおける形状保持性と貼付け後の表面保護性を付与するために積層される。

被覆用シートは必要に応じて引き伸ばして被着体

また、本発明の熱硬化性被覆用シートには、種々の機能を付与するために、次に示す他の層が積層されてもよい。

① 接着剤層

被覆用シートが、被覆すべき被着体に対して十分な接着力を有していない場合には、その裏面に接着剤層を積層し、この接着剤層を介して被着体表面に被覆用シートを貼付けてもよい。

接着剤層としては、熱圧型接着剤、ホットメルト型接着剤、後硬化型接着剤が好適に用いられる。これらの接着剤の混合物を用いてもよい。複数の異なる種類の接着剤を順次積層させて、シートと被着体の両方に対する接着性を上げてもよい。

上記熱圧型接着剤としては、例えばゴム系、アクリル系、ウレタン系、シリコン系などの粘着剤があげられる。ホットメルト系接着剤には、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体(BVA)系、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)系などがある。後硬化型の接着剤には、例えば、マイクロカプセル硬化型の接着剤が

に貼付けられるので、支持層は加熱下で展延性を有するフィルム(例えば、熱可塑性樹脂のフィルムやゴムフィルム)で構成されるのが好ましい。

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ軟質塩化ビニル、ポリウレタン、アクリル系樹脂、ポリエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどがあげられる。ゴムフィルムとしては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴムなどがあげられる。これら熱可塑性樹脂及びゴムの混合物を用いることもできる。あるいはこれらを積層させてフィルムとすることもできる。熱可塑性樹脂フィルムは加熱下で展延性を有する場合が多いが、ゴムフィルムは常温においても展延性を有する。接着剤層には必要に応じて充填剤、老化防止剤、着色剤、防錆剤などが含有される。

これらの支持層はシートを被着体に貼付けた後すぐに剥離してシートを硬化させてもよく、被覆

用シートを被着体に貼付け硬化させた後、これら被着体を使用するまでの間の保護層として用いてもよい。さらに、支持層の表面にエンボスや模様の付けておくことにより、熱硬化性被覆用シートの表面形状(表面状態)を調整することもできる。

⑤ クリアー層

上記支持層の一形態として、シートの表面に設ける透明な層である。クリアー層としては、透明な樹脂組成物、例えば本発明で用いられる熱硬化性樹脂組成物であつて、着色剤が含まれない樹脂組成物の層で形成してよく、あるいはアクリル系、フッ素系、ウレタン系、塩化ビニル系樹脂等の透明性に優れるシート材料で形成してもよい。

次に、本発明の熱硬化性被覆用シートの製造方法について説明する。

上記各成分を混合して熱硬化性樹脂組成物が得られ、この樹脂組成物にて本発明の熱硬化性被覆用シートが形成される。被覆用シートは任意の方法で製造されて良い。例えば、上記した各材料を有機溶剤に十分に溶解攪拌し、コンマロールやコ

ンマリバース等のキャストイング方法により工程紙(通常は、シリコンで離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)や紙等)上にコーティングし、溶剤除去のための乾燥を行つて得ることができる。

シートに接着剤層、支持層、クリアー層などの他の層が積層されている場合には、これらの組成物を含む溶液を上記で得られたシート表面に塗布、乾燥して得ることができる。また、その溶液を離型性基材の表面に塗布、乾燥して溶剤を揮散させることにより層を形成し、この層とシートとを積層して、ロールプレスで圧着するようにしてもよい。

また、フッ素化合物を含有するシートを製造する場合には、表面層用(又は裏面層用)の組成物を含む溶液を上記したように工程紙上にコーティングし、次いで乾燥して表面層を形成する。次に、裏面層用(裏面層用)の組成物を含む溶液を上記層の上にコーティングし、次いで乾燥して裏面層(裏面層)を形成し、このようにしてシー

トを得る。表面層と裏面層はどちらを先に形成してもよいが、両層の界面の密着性を上げるため、積層コーティング(2層積層コーティング)で形成するのが好ましい。また、撥水、撥油性を付与する際は、表面層用の溶液を先に工程紙にキャストイングして表面層を先に形成するのが好ましい。

得られる熱硬化性被覆用シートの厚さは、上記したように5~1,000 μ m程度が好ましく、10 μ m~500 μ mがさらに好ましい。上記他の層の厚さは通常10~500 μ mであり、特に、接着剤層の厚さは10~100 μ mが好ましい。また、フッ素化合物を含むシートにおいては、表面層と裏面層の厚さは、それぞれ5~1,000 μ m程度が好ましく、10 μ m~500 μ mがさらに好ましい。

(以下余白)

(熱硬化性被覆用シートの使用方法)

本発明の熱硬化性被覆用シートを未硬化又は半硬化状態で被着体に貼付けし、適宜形状に加工し、あるいはそのまま加熱硬化させて物品が得られる。

被着体へのシートの貼付け方法は各種方法で行える。例えば、手貼り方法、ラミネーター方法、(真空)プレス、インサートインジェクション、真空密着成形方法(真空包装成形)等が採用できる。シートの被着体との密着性を特に向上させ、また被膜による防錆性を向上させる場合には、被着体とシートとの間に真空にした真空密着成形や真空プレス等が好ましく採用される。シートの加熱条件は、用いられるブロックイソシアネートの反応温度、反応性及び反応性アクリル樹脂、架橋剤等の添加量及び反応性等によつて適宜設定される。通常、加熱温度は熱硬化性樹脂組成物に含まれるブロックイソシアネートのブロック剤の脱離温度以上であり、加熱によつてブロックイソシアネートのイソシアネート基と他の化合物の官能基(例

えば、反応性アクリル樹脂の官能基)とを反応させる。

本発明の熱硬化性被覆用シートは、熱硬化性樹脂組成物に含まれるブロックイソシアネートのイソシアネート基(又は反応性アクリル樹脂の官能基)が反応していない未硬化状態のシートとして、あるいはそのうちの一部を反応させた半硬化状態のシートとして被着体に貼付けることができる。半硬化状態でシートを用いる場合には、シートを上記したようにブロックイソシアネートの反応温度に所定時間加熱することにより行え、あるいは組成物に上記架橋剤を添加することにより行える。

半硬化状態のシートにおいて、シートに含まれる反応性アクリル樹脂の官能基は反応前の反応性アクリル樹脂の官能基の総数の0.01%~80%が反応しているものが好ましい。この官能基の反応率(初期硬化率)はシートの使用方法により異なる。例えば、貼付けする被着体が凸状部分や垂直部分を有する場合やシートの被着作業がかなり高温(30℃以上)の場合は、そのシート成形温

度で100%以上の伸びが得られるように、0.01~40%、より好ましくは1~30%の官能基をイソシアネート等で架橋するのがよい。また、被覆用シートをプレス成形やインサートインジェクション等のようにシートに高圧が作用する箇所で用いる場合は、成形温度及び樹脂圧力に耐えられるよう20~80%の官能基が反応しているものを用いるのがよい。これら官能基の反応率の値は、成形する温度により多少適正範囲が変化することがある。

シートに上記した支持層が積層されている場合には、支持層に柔軟性を付与するために貼付けの際に、必要に応じて加熱される。支持層はシートを硬化させた後に、通常はシートの表面から剝離される。シートの表面に貼付けた状態とし、シートの保護層として利用してもよい。

〔被覆物〕

本発明の被覆物に用いられる熱硬化性樹脂組成物は上述の熱硬化性被覆用シートに用いた組成物を用いることができる。樹脂組成物を溶剤に溶

解あるいは分散させて樹脂液を調製し、この樹脂液を被着体に塗布・乾燥し、被着体表面に半硬化状態の熱硬化性樹脂層を形成する。この樹脂層を有する被着体を加工し、その後加熱によつて樹脂層を硬化させて被覆物が得られる。

熱硬化性樹脂組成物に含まれる反応性アクリル樹脂、ブロックイソシアネート、ブロックされていないイソシアネート、^{反応性}メラミン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、各種機能性付与剤、アクリル~~ポリマー~~オリゴマー、及び他の添加剤は、上記熱硬化性被覆用シートに用いたものが使用され、その含有量もシートと同様に調整することができる。

反応性アクリル樹脂は、その重量平均分子量が100,000~1,000,000の範囲のものが選択される。反応性アクリル樹脂の重量平均分子量が100,000を下回ると、被覆物を加工する際に、熱硬化性樹脂層に割れが発生し易い。反応性アクリル樹脂の重量平均分子量が1,000,000を上回ると、被覆物の製造が難しくなる(熱硬化性樹脂層を均一な厚さに設けることが難しい)。

反応性アクリルオリゴマーの重量平均分子量は1,000~10,000の範囲のものが選択される。反応性アクリルオリゴマーの重量平均分子量が1,000を下回ると、得られた熱硬化性被覆用シートの柔軟性が低下し、貼付け作業時に割れやヒビを生じ易い。10,000を上回ると可塑化効果なくなる。反応性アクリルオリゴマーのガラス転移点は-50~40℃が好ましく、官能基価は20~250の範囲が好ましい。

本発明の被覆物において、半硬化状態とは、ブロックイソシアネートのイソシアネート基を基準とし、反応前のイソシアネート基の総数の2~80%が反応している状態が好ましい。熱硬化性樹脂層を半硬化状態とすることにより、樹脂層を有する被着体をプレス等で加工する際の荷重に耐えることができ、かつ折り加工や折り曲げ加工時に樹脂層に割れ等を生じることがない。この反応率が2%より低いと2次加工時の圧力に対して熱硬化性樹脂層が流れ出したり、成形加工が難しくなり、また反応率が80%を超えると、熱硬化性樹

脂層が硬くなり過ぎて二次加工時に樹脂層の割れ、剥がれを生じてしまう。従つて、熱硬化性樹脂層に含まれるブロックイソシアネートのイソシアネート基は2%~80%が反応しているものが好ましく、さらに好ましくは5~75%である。

熱硬化性樹脂層の膜厚は、5~1,000 μ m程度が好ましく、樹脂層を有する被覆体を大きく加工する場合には20 μ m~500 μ mが好ましく、30 μ m~100 μ mがさらに好ましい。

上記した架橋剤を含まない樹脂液を用いて熱硬化性樹脂層を設けた被覆物において、反応性アクリル樹脂とブロックイソシアネートとの初期硬化の反応条件は、被覆用シートの場合と同様に、用いるブロックイソシアネートのブロック剤により反応温度が、また反応性アクリル樹脂の官能基価とブロックイソシアネートの添加量、及びそれらの反応性等により反応時間が決定される。例えば、ブロックイソシアネートとしてノチルエチルケトンオキセムブロック体(イソホロンジイソシアネート：無触媒状態)を用いる場合は、例えばアク

リルポリオール(水酸基価80)に対してNCO価が1:1とすると、160℃・1分間で2%、5分間で18%、10分間で40%、18分間で80%の硬化となり、30分間で100%の完全な硬化反応となる。

この反応状況の測定方法は、それぞれの状態での熱硬化性樹脂層のIR(赤外線分光)の吸光係数により官能基価の定量が行える。

これらの初期硬化の好ましい反応時間は、使用しているブロックイソシアネートの反応温度(ブロック剤の離脱温度)と反応完了時間に関係付けられる。その関連は官能基の種類やブロック剤により多少異なるが、表2の通りである。

表 2

反応時間に 対する割合	ブロックイソシアネート 反応率 (%)
1/20分	4
1/10分	8
1/5分	25
1/2分	70
1分	100

これらの反応は、イソシアネート基と反応性アクリル樹脂の官能基との反応の他にイソシアネート基と水を介するイソシアネート基同士の反応が起きるので、これらの硬化環境(例えば、湿度や温度)により反応時間は異なることもある。また、ブロックイソシアネートの反応性を向上するために硬化促進触媒を添加する場合があり、この場合も反応率に多少の変化を与えることがある。

樹脂層を被覆体に形成するには、通常の塗工及び乾燥により行うことができる。例えば、スプレーガンによる塗工、キャストイング等のコーティング等により樹脂液を被覆体表面に均一に塗布し、次に乾燥ゾーンに配置することにより熱風又は赤外線輻射熱等で溶液を乾燥して熱硬化性樹脂層を形成する。被覆物の厚みに対する硬化率の分布のばらつきを少なくするために、被覆体表面全域に均一に加熱するのが好ましい。

(被覆体)

本発明で用いられる被覆体としては、様々なものが使用できる。

例えば、銅板、アルミニウム板等の金属板；トタン、ブリキ等の金属メッキ板；木材；石膏ボード、セメント、瀬戸物等のセラミックス；銅板、セラミックス、樹脂材上に樹脂膜を積層した塗装板；ポリオレフィン、ABS樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂；メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド等の熱硬化性樹脂；等である。

また、被覆体表面には各種表面処理が施されてもよい。例えば、通常銅板等に行われている銅酸等の酸処理、アルカリ処理、樹脂表面ではさらに溶剤処理やコロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ処理、イオン注入等の各種表面処理やプライマー処理等がある。

(以下余白)

(実施例)

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

なお、「部」とあるのは重量部を意味する。

熱硬化性被覆用シートとそれを用いて得られた被覆物、及び溶液を被覆体に塗布して得られる被覆物の物性の測定は以下の通りとした。

(a) 密着性…被覆物の表面に1mm間隔の切れ目を罫線目状に100個入れ、これに市販の粘着テープを貼付け、次いでテープを剥がして罫線目片の残留率で評価した。

(b) 硬度…JIS K5400に準じて鉛筆硬度試験で評価した。

(c) 外観性…90°の頂点を上にした直角三角形の金型の上に被覆物を置いてプレスすることにより、曲率半径5mmで90°折り曲げ、曲がり角の外観(ひび、割れの発生と被覆物の厚み均一性)を目視にて観察した。

(d) 防錆性…塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に準じて行い、200時間後の錆の発生を確認し

た。

(e) 未硬化状態の被覆用シートの反応率…赤外線分光分析(IR)の官能基の定量により測定した。

(f) グロス値: 60°、0°鏡面反射により測定した。

(g) 貯蔵試験: 第1図に示すように、容器1内の25℃、80%RHの空間部2と0℃の空間部3とをシートSを被覆体Hに貼付けて硬化させた被覆物4で仕切り、1時間放置後の被覆表面の状態を観察した。

本実施例及び比較例で用いた各材料の詳細は、以下の通りである。

(a) アクリルポリオール

アロタン2040-132: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点20℃、固形分100%での水酸基価80、重量平均分子量365,000

アロタン2040-136: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点40℃、固形分100%での水酸基価80、重量平均分子量29,000

アロタン2040-139: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点20℃、固形分100%での水酸基価100、重量平均分子量321,300、固形分28%

アロタン2040-145: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点40℃、固形分100%での水酸基価80、重量平均分子量339,000

アロタン2040-147: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点40℃、固形分100%での水酸基価120、重量平均分子量300,000、固形分30%

アロタン2060: 日本触媒化学工業製、ガラス転移点40~45℃、固形分100%での水酸基価80、重量平均分子量9,400

(b) ブロックイソシアネート

タケネートB-815N: 武田薬品工業製、水酸ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロック体、NCO7.3%

タケネートB-870N: 武田薬品工業製、イソホロンジイソシアネートのオキシムブロック体、

NCO12.6%、固形分60%

コロネート2513: 日本ポリウレタン工業製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネートのアセト酢酸エステルブロック体、NCO10.2%

コロネート2515: 日本ポリウレタン工業製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネートのε-カプロラクタムブロック体、NCO10.6%、固形分80%

(c) ブロックされていないイソシアネート

コロネートL: 日本ポリウレタン工業製、トリレンジイソシアネートの3量体、NCO13.0%

実施例1

アクリルポリオール(アロタン2040-145)固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、クロム酸亜鉛3部、酸化チタン60部を3本ミキシングロールで混練した。こ

の混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（創研化工製、膜厚38 μ m、以下PETフィルムとする）の離型面にアプリケーションで塗工し、60℃にて20分間乾燥し、PETフィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は100 μ mであった。

得られたシートの30℃における100%伸びに対するシートの引き裂けの有無を調べた。その結果を表3に示す。

また、真空成形により上記シートを鋼板SS-41製（希硫酸処理・イオン交換水洗浄処理したもの）の被覆体に60℃で貼付けした。この時点の成形性を調べた。その結果を表3に示す。次に、160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度、密着性、防錆性を調べた。その結果を表3に示す。

実施例 2

アクリルポリオール（アロタン2040-145）固形分で100部に、ブロックイソシアネート

であった。

得られたシートの物性を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

実施例 4

アクリルポリオール（アロタン2040-145）固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）固形分で49部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）を攪拌しながら混合した。この混合物を用いて実施例1と同様にして膜厚60 μ mの樹脂層を得た。

次に、アクリルポリオール（アロタン2040-132）固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）固形分で59部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する）、亜鉛化鉛5部、酸化チタン20部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物を上記樹脂層の上に塗工し、60℃で

（タケネートB-815N）固形分で59部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する）、亜鉛粉末（平均粒径0.5 μ m）3部、酸化チタン40部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は100 μ mであった。得られたシートの物性を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

実施例 3

アクリルポリオール（アロタン2040-132）固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）固形分で49部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、クロム酸亜鉛5部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シート膜厚は80 μ mで

20分間乾燥して樹脂層を形成し、その後PETフィルムを剥離することにより、熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は80 μ mであった。

得られたシートの物性を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

実施例 5

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量230,000、Tg35℃、水酸基価60）固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）固形分で49部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、酸化鉄（雲母状酸化鉄を粉砕機により粉砕し、平均粒径2 μ m（粒度分布0.5～5.0 μ m）にしたもの）85部（体積分率で10%）を加え、3本ミキシングロールでよく混練しながら混合物を得た。この混合物をPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃

にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚さは100 μ mであった。

次に、真空成形により上記シートをアクリルメタリン酸処理した半径15cmの半球に50℃で、到達真空度が10 Torrになった時点で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、グロス値は82%、密着性は1mm幅経路目試験で100/100であった。

実施例6

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量568,000、Tg 35℃、水酸基価80)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で39部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、0.8当量のイソシアネート基を有する)、シリカ285部(体積分率が30%)を加え、3本ミキシングロールでよく

混練した。次に、イソシアネート(コロネートL)固形分で4部(アクリルポリオールの水酸基の10%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルムの箱型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚さは60 μ mであった。

次に、真空成形により上記シートを半径15cmのポリプロピレン製半球に60℃で到達真空度が6 Torrになった時点で貼付けし、次いで120℃で2分間、さらに70℃で1時間加熱硬化させて被覆物を得た。

得られた被覆物の鉛筆硬度はB、グロス値は26%、密着性は1mm幅経路目試験で100/100であった。

実施例7

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸3-ヒドロキシプロピルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量150,000、Tg 10℃、水酸基価

40)固形分で100部に、ブロックアクリルポリオール(メタクリル酸ステアрилとメタクリル酸4-ヒドロキシブチルとの共重合体、重量平均分子量25,000、Tg -5℃、水酸基価20)固形分で10部、ブロックイソシアネート(コロネート2513)固形分で24部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、ポリエーテルイミド粒子[(エンジニアリングプラスチック製、ウルテム1000)、プレス成形し、粉砕機で平均粒径5 μ m(粒度分布1~10 μ m)に粉砕したもの]1.4部(体積分率が1%)を加え、3本ミキシングロールでよく混練した。次に、イソシアネート(コロネートL)固形分で9部(アクリルポリオールの水酸基の40%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルムの箱型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚さは120 μ mであった。

次に、真空プレス(皿状の金型)により上記シートを半径10cm、高さ6cm、底の半径6cmの鋼板製(SS41)の皿状物に80℃で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、グロス値は88%、密着性は1mm幅経路目試験で100/100であった。

実施例8

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量200,000、Tg 10℃、水酸基価40)固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(アクリル酸エチルとメタクリル酸4-ヒドロキシブチルとの共重合体、重量平均分子量5,000、Tg -20℃、水酸基価50)固形分で20部、ブロックイソシアネート(コロネート2513)固形分で29部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、

フェロシアンブルー50部(体積分率で10%)、クロム酸塩2部を加え、3本ミキシングロールでよく混練した。次に、この混合物をPETフィルムの種類面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚みは80 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートを100℃にて加熱し、銅板SS-41製(希硝酸処理-イオン交換水洗浄したもの)の一边が10cmの立方体を80℃にして到達真空度が6 Torrになった時点で貼付けし、次いで120℃で20分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、グロス値は89%、密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。さらに、防錆性の評価を行ったところ、200時間でも錆の発生は見られなかった。

実施例9

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平

均分子量558,000、T_g35℃、水酸基価80)固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で39部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、0.8当量のイソシアネート基を有する)、酸化鉄258部(体積分率で30%)を加え、3本ミキシングロールでよく混練した。次に、イソシアネート(コロネートL)を固形分で4部(アクリルポリオールの水酸基の10%が反応する量)をよく攪拌しながら、混合した。この混合物をPETフィルムの種類面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚みは60 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートをアクリルメラミン塗装処理した半径15cmの半球に50℃で、到達真空度が10 Torrになった時点で貼

均分子量230,000、T_g35℃、水酸基価60)固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、酸化チタン(粉砕機で平均粒径2 μ m(粒度分布0.5~5.0 μ m)に粉砕したもの)66部(体積分率で10%)を加え、3本ミキシングロールでよく混練した。次に、この混合物をPETフィルムの種類面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚みは100 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートをアクリルメラミン塗装処理した半径15cmの半球に50℃で、到達真空度が10 Torrになった時点で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、グロス値は86%密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。

実施例10

付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。

実施例11

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量230,000、T_g35℃、水酸基価60)固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-ナフトオキサジン2部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルムの種類面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの厚みは100 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートをアクリ

ルメラミン被覆処理した半径15mmの半球に50℃で、到達真空度が10 Torrになった時点で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅筆盤目試験で100/100であった。また、シートを屋外に暴露すると、太陽光により変色しフォトリソ性性を示した。

実施例12

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量568,000、 T_g 35℃、水酸基価80)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で39部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、0.8当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-6'-ニトロ-ナフトオキサジン3部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて

ネート2513)固形分で24部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1-ベンゾ-3,3-ジメチル-ナフトオキサジン2部、イソシアネート(コロネートL)固形分で9部(アクリルポリオールの水酸基の40%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は100 μ mであった。

次に、真空プレス(皿状の金型)により上記シートを半径10cm、高さ6cm、皿の半径6cmの銅板製(SS41)の皿状物に80℃で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅筆盤目試験で100/100であった。また、シートを屋外に暴露すると、太陽光により変色しフォトリソ性性を示した。

実施例14

5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は60 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートを半径15cmのポリプロピレン製半球に60℃で到達真空度が6 Torrになった時点で貼付けし、次いで120℃で2分間、さらに70℃で1時間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はB、密着性は1mm幅筆盤目試験で100/100であった。また、シートを屋外に暴露すると、太陽光により変色しフォトリソ性性を示した。

実施例13

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシプロピルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量150,000、 T_g 10℃、水酸基価40)固形分で100部に、ブロックアクリルポリオール(メタクリル酸ステアールとメタクリル酸4-ヒドロキシブチルとの共重合体、重量平均分子量25,000、 T_g -5℃、水酸基価20)固形分で10部、ブロックイソシアネート(コロ

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量200,000、 T_g 10℃、水酸基価40)固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(アクリル酸エチルとメタクリル酸4-ヒドロキシブチルの共重合体、重量平均分子量25,000、 T_g -20℃、水酸基価50)固形分で20部、ブロックイソシアネート(コロネート2513)固形分で29部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-6'-クロロ-ナフトオキサジン3部、鉛丹3部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は80 μ mであった。

次に、真空密着成形により上記シートを100℃に加熱し、銅板SS-41製(希硝酸処理-イ

オン交換水洗浄したもの)の一边10cmの立方体を80℃にして真空度が6 Torrになった時点で貼付けし、次いで120℃で20分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100であった。さらに、防錆性の評価を行ったところ、200時間でも錆の発生は見られなかった。また、シートを室外に暴露すると、太陽光により変色しフットクロミック性を示した。

実施例 15

アクリルポリオール(アロタン2040-145)固形分で100部、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で25部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)及びカーボンブラック(平均粒度約0.3 μ m)30部を加え、3本ミキシングロールでよく混練しながら混合物を得た。この混合物をPETフィルム of 離型面にアブリケターで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化被覆用シートを得た。

実施例 16

上記実施例15において、カーボンブラック30部の代わりに、ニッケル粉(平均粒度約0.1 μ m)125部を用いた以外は、実施例15と同様にして熱硬化性被覆用シートを得た。

得られたシートについて、実施例15と同様に試験したところ、引っ張り試験では100%の伸びに対して割れやヒビは発生せず、均一な伸びを示した。被覆物の鉛筆硬度は3H、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100であった。室温での比抵抗値は $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。表面抵抗値は $2 \times 10^7 \Omega$ であった。

実施例 17

上記実施例15において、カーボンブラック30部の代わりに、銀粉(平均粒度約0.1 μ m)20部を用いた以外は、実施例15と同様にして熱硬化性被覆用シートを得た。

得られたシートについて、実施例15と同様に試験したところ、引っ張り試験では100%の伸びに対して割れやヒビは発生せず、均一な伸びを

示した。被覆物の鉛筆硬度は3H、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100であった。室温での比抵抗値は $1 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であった。表面抵抗値は $3 \times 10^9 \Omega$ であった。

トを得た。シートの膜厚は50 μ mであった。上記シートから短冊状の試験片(20 \times 100mm)を裁断して得、この試験片について室温にて長さ方向の引っ張り試験を行った。100%の伸びに対して割れやヒビは発生せず、均一な伸びを示した。

次にシートの被覆試験を行った。

凸レンズ状に湾曲した陶器(曲率半径50cm、底面の直径は30cm)凸面上に、シート(30 \times 30cm)を、その樹脂層を貼付け、80℃にて真空圧着した。シワが発生することなく良好に被覆することができた。次いで、この被覆体を160℃にて30分間加熱し、アクリルポリオールを完全に硬化させることにより、強固な被覆(膜厚約40 μ m)を得た。

得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100であった。

また、電気伝導度を測定した。室温での比抵抗値は $1 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であった。表面抵抗値は $3 \times 10^9 \Omega$ であった。

示した。被覆物の鉛筆硬度は3H、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100であった。室温での比抵抗値は $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。表面抵抗値は $9 \times 10^8 \Omega$ であった。

実施例 18

アクリルポリオール(アロタン2040-139)固形分で100部、ブロックイソシアネート(コロネート2515)固形分で57部、及びバークライト150部を攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルム of 離型面にアブリケターで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は100 μ mであった。

上記シートから短冊状の試験片(20 \times 100mm)を裁断して得、この試験片について80℃にて長さ方向の引っ張り試験を行った。100%の伸びに対して割れやヒビは発生せず、均一な伸びを示した。

次にシートの被覆試験を行った。

凸レンズ状に湾曲した銅板(曲率半径50cm、

底面の直径は30mm)の凸面上に、シート(30×30mm)を、その樹脂層を貼付け、80℃にて真空圧着した。シワが発生することなく良好に被覆することができた。次いで、この被覆体を180℃にて30分間加熱し、アクリルポリオールを完全に硬化させることにより、強固な被膜(膜厚約40μm)を得た。

得られた被覆物の鉛筆硬度はH、密着性は1mm幅蒸着目試験で100/100であった。

また、シートを被覆体に貼付けて硬化させて被覆物を得た。この被覆物について結露試験を行ったところ、被膜表面に結露は発生していなかった。

実施例19

アクリルポリオール(フロタン2040-147)固形分で100部、ブロックイソシアネート(タケネートB-870N)固形分で36部、及び珪藻土200部を攪拌しながら混合した。

この混合物をPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は10

なかった。

実施例20

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸3-ヒドロキシプロピルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量150,000、Tg10℃、水酸基価40)固形分で100部に、ブロックアクリルポリオール(メタクリル酸ステアシルとメタクリル酸4-ヒドロキシプロピルとの共重合体、重量平均分子量25,000、Tg-5℃、水酸基価20)固形分で10部、ブロックイソシアネート(コロネート2513)固形分で24部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して裏面層(A層)を得た。裏面層の膜厚は100μmであった。

次に、酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒ

0μmであった。

上記シートから短冊状の試験片(20×100mm)を裁断して得、この試験片について80℃にて長さ方向の引っ張り試験を行った。100%の伸びに対して割れやヒビは発生せず、均一な伸びを示した。

次にシートの被覆試験を行った。

凸レンズ状に湾曲した銅板(曲率半径50mm、底面の直径は30mm)の凸面上に、シート(30×30mm)を、その樹脂層を貼付け、80℃にて真空圧着した。シワが発生することなく良好に被覆することができた。

次いで、この被覆体を140℃にて30分間加熱し、アクリルポリオールを完全に硬化させることにより、強固な被膜(膜厚約40μm)を得た。

得られた被覆物の鉛筆硬度は2H、密着性は1mm幅蒸着目試験で100/100であった。

また、シートを被覆体に貼付けて硬化させて被覆物を得た。この被覆物について実施例18と同様の結露試験を行ったところ、結露は発生してい

ドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量230,000、Tg35℃、水酸基価60)固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、フッ素化合物(C₆F₁₁C₂H₄OH)を1部(C₆F₁₁基の含有量は、全体に対して0.6重量%)をよく攪拌しながら混合した。この混合物を上記裏面層(A層)に膜厚が20μmになるように同様にキャストし、80℃にて5分間乾燥して表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用シートを得た。

次に、真空密着成形により上記シートをアクリルメラミン塗装処理した半径10mmの半球に50℃で、到達真空度が6Torrになった時点で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、境界表面張力が12dyne/cm、密着性は1mm幅蒸着目試験で100/100であった。

実施例 2.1

酢酸エチル 300 部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量 568,000、 T_g 35°C、水酸基価 80）固形分で 100 部に、ブロックイソシアネート（タケネート B-815N）固形分で 39 部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、0.8 当量のイソシアネート基を有する）、イソシアネート（コロネート L）を固形分で 4 部（アクリルポリオールの水酸基の 10% が反応する量）、フッ素化合物（ C_8F_{17} 、 $C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ の重合体、重量平均分子量 5,000）を固形分で 2 部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して 0.9 重量%）をよく攪拌しながら混合した。この混合物を実施例 2.0 で得られた表面層（A 層）に膜厚が 50 μm になるようにキャストイングし、80°C にて 5 分間乾燥して表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用シートを得た。

が 80 μm になるよう塗布アプリケーションで塗工し、70°C にて 10 分間乾燥して表面層（B 層）を得た。

次に、酢酸エチル 300 部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量 230,000、 T_g 35°C、水酸基価 60）固形分で 100 部に、ブロックイソシアネート（タケネート B-815N）固形分で 49 部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、フッ素化合物（ C_8F_{17} 、 $C_2H_4OC_4H_4CH=CH_2$ 50 モル%とメタクリル酸メチル 50 モル%との共重合体、重量平均分子量 6,000）を 10 部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して 4.0 重量%）をよく攪拌しながら混合した。この混合物を表面層（B 層）に膜厚が 20 μm になるようにキャストイングし、80°C にて 5 分間乾燥して表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用シートを得た。

次に、真空密着成形により上記シートを半径 15 cm のポリプロピレン製半球に 60°C で到達真空度が 6 Torr になった時点で貼付けし、次いで 120°C で 2 分間、さらに 70°C で 1 時間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度は B、臨界面張力が 9 dyne/cm、密着性は 1 mm 幅基盤目試験で 100/100 であった。

実施例 2.2

酢酸エチル 300 部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸 3-ヒドロキシプロピルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量 150,000、 T_g 10°C、水酸基価 80）固形分で 100 部に、ブロックイソシアネート（コロネート 2513）固形分で 47 部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、イソシアネート（コロネート L）固形分で 9 部（アクリルポリオールの水酸基の 40% が反応する量）をよく攪拌しながら混合した。この混合物を PET フィルムの離型面に厚み

次に、真空プレス（皿状の金型）により上記シートを半径 10 cm、高さ 6 cm、皿の半径 6 cm の銅板製（SS41）の皿状物に 80°C で貼付けし、次いで 160°C で 30 分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度は H、臨界面張力 10 dyne/cm、密着性は 1 mm 幅基盤目試験で 100/100 であった。

実施例 2.3

酢酸エチル 300 部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量 200,000、 T_g 10°C、水酸基価 100）を固形分で 100 部に、アクリルポリオールオリゴマー（アクリル酸エチルとメタクリル酸 4-ヒドロキシブチルとの共重合体、重量平均分子量 5,000、 T_g -20°C、水酸基価 100）固形分で 20 部、ブロックイソシアネート（コロネート 2513）固形分で 47 部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有す

る)と、エポキシ架橋剤(チバガイギー製、アラ
ルグイドCY175、エポキシ当量160、水酸
基に対応させたエポキシ価220)15部(ア
クリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマー
との水酸基の30%が反応する量)と、フッ素化
化合物($C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ 50mol%とメ
タクリル酸メチル50mol%との共重合体、重量平均
分子量30,000)を固形分で4部(C_8F_{17} 基の含
有量は、全体に対して、1.2重量%)をよく攪拌
混合した。この混合物を裏面層(B層)に膜厚が
60 μm になるようにキャストイングし、乾燥し
て表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用
シートを作成した。

次に、このシートをインジェクションで、半径
50mm、厚み1.0mmのディスクを成形できる金型
にセットし、ポリエーテルイミド樹脂を射出し被
覆した。これをさらに120°Cで20分間加熱硬
化し被覆物を作成した。得られた被覆物の鉛筆硬
度はH、臨界面張力は13dyn/cm、密着性
は1mm幅基盤目試験で100/100であった。

ルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシ
アネート基を有する)、フッ素化合物($C_7F_{15}C_2H_4$
 H_2)を2部(C_7F_{15} 基の含有量は、全体に対して1.
1重量%)をよく攪拌しながら混合した。この混
合物を裏面層(C層)に膜厚が20 μm になるよう
に同様にキャストイングし、乾燥して表面層を
形成することにより、熱硬化性被覆用シートを作
成した。

上記シートをアクリルメタクリン焼装処理した半
径10cmの半球に50°Cで、到達真空度が6Torr
になった時点で貼付けし、次いで160°Cで30
分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆
物の鉛筆硬度はH、臨界面張力が11dyn/
cm、密着性は1mm幅基盤目試験で100/100
であった。

実施例2.5

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(
メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキ
シエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平
均分子量264,000、Tg25°C、水酸基価8

実施例2.4

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(
メタクリル酸メチルとメタクリル酸3-ヒドロキ
シプロピルとアクリル酸エチルの共重合体、重量
平均分子量360,000、Tg20°C、水酸基価
100)を固形分で100部に、ブロックイソシ
アネート(コロネート2513)59部(このブ
ロックイソシアネートは、上記アクリルポリオー
ルの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基
を有する)をよく攪拌混合した。この混合物をシリ
コン離型処理したPETフィルの離型面にア
プリケーターで塗工し、80°Cにて5分間乾燥し
裏面層(C層)を得た。裏面層の膜厚は、100
 μm であった。次に、酢酸エチル300部に、ア
クリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタク
リル酸2-ヒドロキエチルとアクリル酸エチルの
共重合体、重量平均分子量450,000、Tg20
°C、水酸基価60)固形分100部に、ブロック
イソシアネート(タケネートB-815N)49
部(このブロックイソシアネートは、上記アクリ

0)を固形分で100部に、ブロックイソシアネ
ート(タケネートB-815N)固形分で39部
(このブロックイソシアネートは、上記アクリル
ポリオールの水酸基に対し、0.8当量のイソシア
ネート基を有する)、次に、イソシアネート(コ
ロネートL)を固形分で4部(アクリルポリオー
ルの水酸基の10%が反応する量)とフッ素化
化合物($C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ 50mol%とス
チレン50mol%との共重合体、重量平均分子量
3,000)を固形分で2部(C_8F_{17} 基の含有量は、
全体に対して、0.9重量%)をよく攪拌しながら
混合した。この混合物を裏面層(C層)に膜厚が
50 μm になるようにキャストイングし、乾燥し
て表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用
シートを作成した。

上記シートを半径15cmのポリプロピレン製半
球に60°Cで、到達真空度が6Torrになった時
点で貼付けし、次いで120°Cで2分間および7
0°Cで1時間加熱硬化し被覆物を得た。得られた
被覆物の鉛筆硬度はHB、臨界面張力が9dyn

／cm、密着性は1mm幅基盤目試験で100／100であった。

実施例 2.6

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量423,000、 T_g 20℃、水酸基価80）を固形分で100部に、ブロックイソシアネート（コロネート2513）47部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）と、イソシアネート（コロネートL）固形分で9部（アクリルポリオールの水酸基の40%が反応する量）をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで膜厚が80μmになるように塗工し、70℃にて10分間乾燥し表面層（D層）を得た。次に、酢酸エチル300部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸

エチルの共重合体、重量平均分子量230,000、 T_g 35℃、水酸基価60）を固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）37部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、フッ素化合物（ $C_8F_{17}C_2H_4OC_6H_4CH=CH_2$ 30mol%とメタクリル酸メチル70mol%との共重合体、重量平均分子量6,000）を固形分で5部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して、1.7重量%）をよく攪拌しながら混合した。この混合物を表面層（D層）に膜厚が30μmになるように同様にキャストイングし、乾燥して表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用シートを作成した。

上記シートを半径10cm、高さ6cm、底の半径6cmの鋼板製（SS41）の皿状物に真空プレス（皿状の金型）により80℃に加熱し貼付した。それを160℃で30分間加熱硬化し被覆物を得た。この被覆物の鉛筆硬度はH、臨界面張力は8dyne/cm、密着性は1mm幅基盤目試験で10

0／100であった。

実施例 2.7

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール（メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸ブチルの共重合体、重量平均分子量400,000、 T_g 10℃、水酸基価60）を固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー（アクリル酸エチルとメタクリル酸4-ヒドロキシブチルとの共重合体、重量平均分子量5,000、 T_g -20℃、水酸基価100）を固形分で20部、ブロックイソシアネート（コロネート2513）固形分で47部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、エポキシ架橋剤（チバガイギー製、アラルグイドCY175、エポキシ当量160、水酸基に対応させたエポキシ価220）15部（アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーとの水酸基の30%が反応する量）と、フッ素化合物（ $C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ 50mol%とメ

タクリル酸メチル50mol%との共重合体、重量平均分子量20,000）を固形分で4部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して、1.2重量%）をよく攪拌混合した。この混合物を表面層（D層）に膜厚が30μmになるようにキャストイングし、乾燥して表面層を形成することにより、熱硬化性被覆用シートを作成した。

次に、このシートをインジェクションで、半径50mm、厚み10mmのディスクを成形できる金型にセットし、ポリエーテルイミド樹脂を射出し被覆した。これをさらに120℃で20分間加熱硬化し被覆物を作成した。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、臨界面張力は12dyne/cm、密着性は1mm幅基盤目試験で100／100であった。

実施例 2.8

アクリルポリオール（アロタン2040-145）を固形分で100部に、ブロックイソシアネート（タケネートB-815N）固形分で49部（このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシア

ネート基を有する)、酸化チタン固形分60部を攪拌しながら混合した。この混合物を希硝酸及び水洗処理した鋼板(SS41、厚み2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃で20分間乾燥後、160℃で3分間初期硬化させて被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、1Rの測定より8%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

実施例29

アクリルポリオール(アロタン2040-132)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(コロネート2515)固形分で45部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)を攪拌しながら混合した。この混合物を実施例28と同様に鋼板(SS41、厚み2mm)上に膜厚20μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃にて20分間乾燥後、120℃で10分間初期硬化させて被覆物を得た。この被

覆物の初期硬化率は、1Rの測定より25%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

比較例1

アクリルポリオール(アロタン2040-136)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、クロム酸亜鉛3部、酸化チ

タンの初期硬化率は、1Rの測定より68%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

実施例30

アクリルポリオール(アロタン2040-145)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、酸化チタン固形分60部を攪拌しながら混合した。この混合物を実施例28と同様に鋼板(SS41、厚み2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃で20分間乾燥後、160℃で15分間初期硬化させて被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、1Rの測定より72%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

実施例31

タン45部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面に塗工し、60℃にて20分間乾燥後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の被覆用シートを調製した。得られたシートの膜厚は、80μmであった。

得られたシートの物性を、実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

比較例2

アクリルポリオール(アロタン2040-132)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で59部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)を3本ミキシングロールで混練した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面に塗工し、60℃にて20分間乾燥後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の被覆用シートを調製した。得られたシートの膜厚は、80μmであった。

得られたシートの物性を、実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

比較例3

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量52,000、 T_g 35°C、OH価60)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で38部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、イソシアネート(コロネートL)を固形分で2.8部(アクリルポリオールの水酸基の10%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、80°Cにて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは100μmであった。

得られたシートについて実施例5と同様に真空密着成形によりアクリルメラミン塗装処理した半

付けしたところシートが破断し成形できなかった。

比較例5

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量52,000、 T_g 35°C、OH価60)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で38部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、イソシアネート(コロネートL)を固形分で2.8部(アクリルポリオールの水酸基の10%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、80°Cにて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは100μmであった。

得られたシートを真空密着成形によりアクリルメラミン塗装処理した半径15cmの半球に、80°C、到達真空度が6 Torr になった時点で貼付け

半径15cmの半球に、80°C、到達真空度が6 Torr になった時点で貼付けしたところシートが破断し成形できなかった。

比較例4

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量20,000、 T_g 15°C、OH価80)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で59部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、80°Cにて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは100μmであった。

得られたシートを真空密着成形により半径10cm、高さ6cm、底の半径6cmの瀬戸物の皿に、100°C、到達真空度が4 Torr になった時点で貼

したところシートが破断し成形できなかった。

比較例6

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量20,000、 T_g 15°C、OH価80)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で59部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-6'-ニトロナフトオキサジン5部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン処理したPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、80°Cにて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは100μmであった。

得られたシートを真空密着成形により半径10cm、高さ6cm、底の半径6cmの瀬戸物の皿に、100°C、到達真空度が4 Torr になった時点で貼付けしたところシートが破断し成形できなかった。

比較例 7

アクリルポリオール(アロタン2060)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)を用いたこと以外は、実施例15と同様にして熱硬化性被覆用シートを調製した。

得られた被覆用シートは実施例15と同様に、試験した。引っ張り試験では延伸に対して100%の伸びを得ることができなかった。また、被覆試験では、シート形状の保持性に劣り、真空圧着による貼付を行うことが困難であった。

比較例 8

(A) 熱硬化性シートの調製

シート(i) パーライトを添加しなかった以外は、実施例18と同じようにして作成したシート。

シート(ii) ケイソウ土を添加しなかった以外は、実施例19と同じようにして作成したシート。

300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量20,000、Tg15℃、水酸基価80)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で59部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物を上記表面層に膜厚が20μmになるようにキャストイングし、乾燥して表面層を形成することにより熱硬化性シートを作成した。

得られたシートを真空密着成形によりアクリルメラミン塗膜処理した半径15cmの半球に、80℃、到達真空度が6 Torrになった時点で貼付したところシートが破断し成形できなかった。

比較例 11

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平

(B) 熱硬化性シートの性能評価

実施例18と同様にして結露試験を行ったところ、シート(i)(ii)とも5分間放置後、すでに結露が発生した。

比較例 10

酢酸エチル300部に、アクリルポリオール(メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、重量平均分子量52,000、Tg35℃、水酸基価60)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で37部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、イソシアネート(コロネートL)を固形分で2.8部(アクリルポリオールの水酸基の10%が反応する量)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥して裏面層を得た。裏面層の膜厚は100μmであった。次に、酢酸エチル

均分子量230,000、Tg35℃、水酸基価60)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(タケネートB-815N)固形分で37部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物を実施例22で得られた裏面層(B層)に膜厚が20μmになるように同様にキャストイングし、乾燥して表面層を形成することにより熱硬化性シートを作成した。

次に、真空プレス(皿状の金型)により上記シートを半径10cm、高さ6cm、底の半径6cmの銅板製(SS41)の皿状物に80℃で貼付けし、次いで160℃で30分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛筆硬度はH、固相表面張力35 dyne/cm、密着性は1mm幅整目試験で100/100であった。

比較例 12

アクリルポリオール(アロタン2040-145)を固形分で100部に、ブロックイソシアネ

ート(タケネートB-815N)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、醇化チタン固形分60部を攪拌しながら混合した。この混合物を希硝酸及び水洗浄処理した銅板(SS41、厚み2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃で20分間乾燥し被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、IRの測定より0%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

け塗工し、60℃にて20分間乾燥後、120℃で20分間初期硬化させて被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、IRの測定より100%であった。

得られた被覆物の外観性、密着性、鉛筆硬度を調べた。その結果を表4に示す。

(以下余白)

比較例13

アクリルポリオール(アロタン2040-132)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(コロネート2515)固形分で45部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)を攪拌しながら混合した。この混合物を実施例28と同様に銅板(SS41、厚み2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
伸	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	シート破断	裂けず
成形性	良好	良好	良好	良好	成形できず	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	—	100/100
鉛筆硬度	H	2H	H B	H	—	H B
防錆性	無	無	無	無	—	腐発生大

表 4

	外観性	密着性	鉛筆硬度
実施例28	良好	剥離無	H
実施例29	良好	剥離無	H B
実施例30	良好	剥離無	H
実施例31	良好	剥離無	H B
比較例12	不均一	剥離無	—
比較例13	ワレ発生	剥離有	—

実施例 3 2

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸 2-アミノエチル共重合体、 $M_w = 56,800$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、 COOH 価 20 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネート B-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロック $\text{NCO} = 7.3\%$ 、固形分 60%）38 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、クロム酸亜鉛 3 部、酸化チタン 60 部を 3 本ミキシングロールで混練した。この混合物を PET フィルムの離型面にアブリケータで塗工し、80℃にて 5 分間乾燥し、PET フィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、80 μm であった。

得られたシートの 30℃における 100% 伸びに対するシートの引き裂けの有無を調べた。その

フィルムの離型面にアブリケータで塗工し、60℃にて 20 分間乾燥し、PET フィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、80 μm であった。

得られたシートの物性を実施例 3 2 同様の方法で測定した。その結果を表 5 に示す。

実施例 3 4

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸 2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、 OH 価 40 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネート B-815N）49 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、亜鉛化鉛 2 部、酸化チタン 70 部を 3 本ミキシングロールで混練した。この混合物を PET フィルムの離型面にアブリケータで塗工し、60℃にて 20 分間乾燥し、PET フィルムを剥離することにより、未硬化状

態の結果を表 5 に示す。

また、真空成形により上記シートを銅板 SS-41 製（希硫酸処理-イオン交換水洗浄処理したもの）の被覆体に 60℃で貼付けした。この時点の成形性を調べた。その結果を表 5 に示す。次に、160℃で 30 分間加熱硬化させて被覆物を得た。得られた被覆物の鉛垂硬度、密着性、防錆性を調べた。その結果を表 5 に示す。

実施例 3 3

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸 4-アミノブチルの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、 OH 価 40 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネート H-815N）49 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、亜鉛粉末（平均粒径 0.5 μm ）3 部、酸化チタン 80 部を 3 本ミキシングロールで混練した。この混合物を PET フ

ィルの熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、80 μm であった。

得られたシートの物性を実施例 3 2 同様の方法で測定した。その結果を表 5 に示す。

実施例 3 5

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸とメタアクリル酸 4-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 360,000$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、 OH 価 20 と COOH 価 20 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート 2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック $\text{NCO} = 10.2\%$ 、固形分 80%）35 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、クロム酸亜鉛 2 部、酸化チタン 60 部を 3 本ミキシングロールで混練した。この混合物を PET フィルムの離型面にアブリケータで塗工し、60℃にて 20 分間乾燥し、PET

フィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、80 μm であった。

得られたシートの物性を実施例32同様の方法で測定した。その結果を表5に示す。

実施例36

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸3-アミノプロピルとの共重合体、 M_w 697,000、 T_g 10℃、 COOH 価60と NH_2 価40）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート2513）57部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、クロム酸価約2部、カーボンブラック10部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物をPETフィルムの離型面にアプリーターで塗工し、60℃にて20分間乾燥し、PETフィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、

100 μm であった。

得られたシートの物性を実施例32同様の方法で測定した。その結果を表5に示す。

実施例37

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（実施例32に同じ）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネートB-870N、イソホロンジイソシアネート $\text{NCO} = 12.6\%$ 、固形分60%）25部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する）、クロム酸価約2部、カーボンブラック10部を3本ミキシングロールで混練した。この混合物をPETフィルムの離型面にアプリーターで塗工し、60℃にて20分間乾燥し、PETフィルムを剥離することにより、未硬化状態の熱硬化性被覆用シートを得た。シートの膜厚は、100 μm であった。

得られたシートの物性を実施例32同様の方法で測定した。その結果を表5に示す。

表5

	实例例 3 2	实例例 3 3	实例例 3 4	实例例 3 5	实例例 3 6	实例例 3 7
伸	良好	良好	良好	良好	良好	良好
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
粘着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
粘着度	H	H B	2 H	H	H	H
防錆性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

実施例38

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 565,000$ 、 T_g 35℃、 COOH 価20と NH_2 価40）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネートB-815N、水酸ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロック $\text{NCO} = 7.3\%$ 、固形分60%）38部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、雲母状酸化鉄を粉砕機により粉砕し平均粒径2 μm （粒度分布0.5～5.0 μm ）とし78部（体積分率で10%）を加え3本ミキシングロールでよく混練しながら塗液を作成した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの離型面にアプリーターで塗工し、80℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μm であった。

次に、このシートをアクリルメラミン塗装処理した半径15cmの半球に真空密着成形（真空包装成形）によりシートを50℃に加熱し到達真空度が10 Torrになった時点で貼付した。それを160℃30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、グロス値（60°θ観面反射）85%、密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。

実施例 39

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸4-アミノブチルの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネートB-815N）49部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、シリカを236部（体積分率で25%）を加え3本ミキシングロールでよく混練し、次に、イソシアネート（日本ポ

リウレタン工業製、コロネートL、3モルのトリレンジイソシアネート（TDI）と1モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネートNCO=13.0%、固形分75%）を固形分で6部（反応性アクリル樹脂の官能基の15%が初期硬化）をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、50μmであった。

次に、このシートを半径15cmのポリプロピレン製半球に真空密着成形（真空包装成形）によりシートを80℃に加熱し到達真空度が6 Torrになった時点で貼付した。それを120℃2分および70℃1時間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、グロス値は35%、密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。

実施例 40

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（

メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネートB-815N）49部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、ポリエーテルイミド（エンジニアリングプラスチック製、ウルテム1000）をプレス成形しさらに、粉砕機で平均粒径5μm（粒度分布1μm~10μm）に粉砕した粒子を3部（体積分率で1.5%）を加え3本ミキシングロールでよく混練し、次に、イソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネートL）固形分で13部（反応性アクリル樹脂の官能基の40%が初期硬化する）をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルム of 離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、120μmであった。

次に、このシートを半径10cm高さ6cmの底の半径6cmの鋼板製（SS41）の皿状物に真空プレス（皿状の金型）によりシートを80℃に加熱し貼付した。それを160℃30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、グロス値は86%で、密着性は1mm幅経目試験で100/100であった。

実施例 41

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸とメタアクリル酸4-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 360,000$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、OH価20とCOOH価20とNH₂価40）を固形分100部に、反応性アクリルオリゴマー（アクリル酸ブチルとアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w 3,500$ 、 $T_g -20^\circ\text{C}$ 、OH価150）を固形分で30部、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセット酢酸エチルブロックNCO=10.2

％、固形分80％)72部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂と反応性アクリルオリゴマーの官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、フュロシアンブルー平均粒径1 μ m(粒度分布0.5~2 μ m)を67部(体積分率で10％)、クロム酸亜鉛2部を加え3本ミキシングロールで混練し塗液を作成した。この混合物をシリコーン離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型面に塗工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、80 μ mであった。

次に、このシートを銅板SS-41型(希硫酸処理-イオン交換水洗浄したもの)の縦横が10cm高さ10cmの立方体に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを100℃に加熱し、さらに、被覆体を80℃に加熱し到達真空度が6 Torrになった時点で貼付した。それを120℃で20分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、グロス値は90％、密着性は1mm幅割目試験で100/100であった。さら

あった。

次に、このシートをアルキッドメラミン塗装処理した半径10cmの半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを50℃に加熱し到達真空度が12 Torrになった時点で貼付した。それを160℃で30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、密着性は1mm幅割目試験で100/100であった。また、紫外で太陽光により紫色に変化しフォトクロミック性を示した。

実施例4.3

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N)49部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-6'-ニトロ-ナフトオキサジン3部を

に、防錆性の評価として塩水噴霧試験(JIS Z 2371)により錆の発生を確認したところ200時間でも錆の発生はなかった。

実施例4.2

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 565,000$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、COOH価20とNH₂価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキレムブロックNCO=7.3％、固形分60％)38部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-ナフトオキサジン2部をよく攪拌し混合した。この混合物をシリコーン離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μ mで

よく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、60 μ mであった。

次に、このシートを半径15cmのステンレス鋼製半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを60℃に加熱し到達真空度が6 Torrになった時点で貼付した。それを120℃で2分および70℃で1時間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でB、密着性は1mm幅割目試験で100/100であった。また、紫外で太陽光により紫色に変化しフォトクロミック性を示した。

実施例4.4

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチル共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、

ブロック共重合体アクリルポリオール(メタアクリル酸ステアリルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 35,000$ 、 T_g 0℃、OH価30)固形分で20部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック、 $NCO = 10.2\%$ 、固形分80%)59部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオール官能基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)と、1-ベンゾ-3,3-ジメチルナフトオキサジン2部、イソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート1,3モルのトリレンジイソシアネート(TDI)と1モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネート $NCO = 13.0\%$ 、固形分75%)固形分で14部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオールの官能基の40%が初期硬化する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したP

ロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 35,000$ 、 $T_g = 20^\circ\text{C}$ 、OH価150)を固形分で30部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック $NCO = 10.2\%$ 、固形分80%)72部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂と反応性アクリルオリゴマーの官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、1,3,3-トリメチル-5-クロロナフトオキサジン4部、鉛丹3部をよく攪拌し混合した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型面に施工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、80 μm であった。

次に、このシートを銅板SS-41製(希硝酸処理-イオン交換水洗浄したもの)の縦横が10 cm 高さ10 cm の立方体に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを100℃に加熱し、さらに、被覆体を80℃に加熱し到達真空度が6 Torrに

BTフィルムの離型面にアブリケータで施工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μm であった。

次に、このシートを半径10 cm 高さ6 cm 底の半径6 cm のポリフェニレンサルファイド(PPS)製の皿状物に真空プレス(皿状の金型)によりシートを80℃に加熱し貼付した。それを160℃30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でHB、密着性は1 cm 幅経目試験で100/100であった。また、屋外で太陽光により紫色に変化しフォトクロミック性を示した。

実施例4.5

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸とメタアクリル酸4-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 36,000$ 、 T_g 35℃、OH価20とCOOH価20と NH_2 価40)を固形分100部に、反応性アクリルオリゴマー(アクリル酸ブチルとアクリル酸2-ヒ

なった時点で貼付した。それを120℃20分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、密着性は1 cm 幅経目試験で100/100であった。さらに、防錆性の評価として塩水噴霧試験(JIS Z 2371)により錆の発生を確認したところ200時間でも錆の発生はなかった。また、屋外で太陽光により赤紫色に変化しフォトクロミック性を示した。

実施例4.6

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸⁶アクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 56,500$ 、 T_g 35℃、COOH価20と NH_2 価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロック $NCO = 7.3\%$ 、固形分60%)38部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、ニッケル粉(平均粒径0.1 μm)150

部を3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテフタレート(PET)フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μ mであった。

次に、このシートをアルキッドメラミン塗膜処理した半径10cmの半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを50℃に加熱し到達真空度が12 Torrになった時点で貼付した。それを160℃30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、密着性は1mm幅薄盤目試験で100/100であった。また、比抵抗値は、 1.2×10^{-1} オーム \cdot cmであった。

実施例 48

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチル共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロッ

クキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロック共重合体アクリルポリオール(メタアクリル酸ステアрилとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 35,000$ 、 $T_g 0^\circ\text{C}$ 、OH価30)固形分で20部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック、 $NCO = 10.2\%$ 、固形分80%)59部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオール官能基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)と、顔料(平均粒径0.1 μ m)150部を3本ミキシングロールでよく混練した。さらに、イソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネートL、3モルのトリレンジイソシアネート(TDI)と1モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネート $NCO = 13.0\%$ 、固形分75%)固形分で14部(この架橋

剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオールの官能基の40%が初期硬化する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μ mであった。

次に、このシートを半径15cmのステンレス鋼製半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを60℃に加熱し到達真空度が6 Torrになった時点で貼付した。それを120℃2分および70℃1時間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、密着性は1mm幅薄盤目試験で100/100であった。また、比抵抗値は、 1.2×10^{-1} オーム \cdot cmであった。

実施例 49

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒド

ロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロック共重合体アクリルポリオール(メタアクリル酸ステアрилとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 35,000$ 、 $T_g 0^\circ\text{C}$ 、OH価30)固形分で20部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック、 $NCO = 10.2\%$ 、固形分80%)59部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオール官能基の40%が初期硬化する)をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μ mであった。

次に、このシートを半径10cm高さ6cm底の半径6cmのポリフェニレンサルファイド(PPS)製の皿状物に真空プレス(皿状の金型)によりシートを80℃に加熱し貼付した。それを160℃30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でHB、密着性は1mm幅薄盤目試験で100/100であった。また、比抵抗値は、 2.5×10^{-1} オーム \cdot cmであった。

実施例 50

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸とメタアクリル酸4-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、

Tg 35℃、OH価20とCOOH価20とNH₂価40)を固形分100部に、反応性アクリルオリゴマー(アクリル酸ブチルとアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、Mw=3,500、Tg-20℃、OH価150)を固形分で30部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロックNCO=10.2%、固形分80%)72部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂と反応性アクリルオリゴマーの官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、カーボンブラック(平均粒径0.5μm)200部、クロム酸鉛3部を加え3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型面に塗工し、70℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、80μmであった。

次に、このシートを銅板SS-41製(希硝酸処理-イオン交換水洗浄したもの)の縦溝が10

38部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、パーライト150部を加え3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100μmであった。

次に、このシートをアルキッドメラミン塗装処理した半径10cmの半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを50℃に加熱し到達真空度が12 Torrになった時点で貼付した。それを160℃で30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、密着性は1mm幅垂直目試験で100/100であった。また、この被覆物について結露試験を行ったところ、被覆表面に結露は発生しなかった。

実施例5.2

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒド

ロキシエチルとの共重合体、Mw=368,000、Tg10℃、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N)49部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、珪藻土200部を3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、60μmであった。

実施例5.1

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、Mw=565,000、Tg35℃、COOH価20とNH₂価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水素ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロックNCO=7.3%、固形分60%)

ロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、Mw=368,000、Tg10℃、OH価40とNH₂価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N)49部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、珪藻土200部を3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物をシリコン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、60μmであった。

次に、このシートを半径15cmのステンレス鋼製半球に真空密着成形(真空包装成形)によりシートを60℃に加熱し到達真空度が6 Torrになった時点で貼付した。それを120℃で2分および70℃で1時間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でB、密着性は1mm幅垂直目試験で100/100であった。また、この被覆物について結露試験を行ったところ、被覆表

面に結露は発生しなかった。

実施例 5.3

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸 2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 457,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH 価 40 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロック共重合体アクリルポリオール（メタアクリル酸ステアリルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 35,000$ 、 $T_g 0^\circ\text{C}$ 、OH 価 30）固形分で 20 部、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート 2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック、 $\text{NCO} = 10.2\%$ 、固形分 80%）59 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオール官能基に対し、1.2 当量のイソシアネート基を有する）と珪藻土 150 部を 3 本ミキシングロールでよく混練した。さらに、イソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート L、3 モル

のトリレンジイソシアネート（TDI）と 1 モルのトリメチロールプロパンとを反応させたポリイソシアネート $\text{NCO} = 13.0\%$ 、固形分 75%）固形分で 14 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とブロック共重合体アクリルポリオールの官能基の 40% が初期硬化する）をよく混練しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理した PET フィルムの離型面にアブリケーターで塗工し、 70°C にて 10 分間乾燥し熱硬化性シートを作成した。シートの厚みは、 $100\mu\text{m}$ であった。

次に、このシートを半径 10cm 高さ 6cm 底の半径 6cm のポリフェニレンサルファイド（PPS）製の皿状に真空プレス（皿状の金型）によりシートを 80°C に加熱し貼付した。それを 160°C で 30 分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度で HB、密着性は 1mm 幅タテ目試験で $100/100$ であった。また、この被覆物について結露試験を行ったところ、被覆面に結露は発生しなかった。

実施例 5.4

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸 2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 565,000$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、 COOH 価 20 と NH_2 価 40）を固形分 100 部に、ブロック共重合体アクリルポリアミン（アクリル酸ブチルとメタアクリル酸 2-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 30,000$ 、 $T_g 0^\circ\text{C}$ 、 NH_2 価 50）固形分で 20 部、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネート B-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロック $\text{NCO} = 7.3\%$ 、固形分 80%）41 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）をよく混練しシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの離型面にアブリケーターで塗工し、 80°C にて 5 分間乾燥し熱硬化性シートを作成した（A シート）。シートの厚みは、 $100\mu\text{m}$ であった。次に、酢酸エチル 300 部に、反

応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸 2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 330,000$ 、 $T_g 20^\circ\text{C}$ 、OH 価 40、 NH_2 価 20）固形分 100 部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネート B-815N）49 部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基価に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する）、R 化合物（ $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ）を 1 部（ C_6F_{11} 基の含有量は、全体に対して、 $0.8\text{wt}\%$ ）よく混練しながら混合し先のシート上に膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように同様にキャストし、乾燥し熱硬化性被覆用シートを作成した。

次に、このシートをアクリルメラミン塗装処理した半径 10cm の半球に真空密着成形（真空包装成形）によりシートを 50°C に加熱し到達真空度が 6 Torr になった時点で貼付した。それを 160°C で 30 分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度で H、界面表面張力が 12dyn/cm 、密着性は 1mm 幅タテ目試験で $100/100$

であった。

実施例 5.5

Aシートに、酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH値40と NH_2 値40）を固形分100部に、ブロックイソシアネート（武田薬品工業製、タケネートB-815N）49部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）とRf化合物（ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の重合体、重量平均分子量5,000）を固形分で2部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して、0.9WT%）をよく攪拌し膜厚が50 μm になるようにキャストニング、乾燥し熱硬化性被覆用シートを作成した。

次に、このシートを半径15cmのポリプロピレン製半球に真空密着成形（真空包装成形）によりシートを80 $^\circ\text{C}$ に加熱し到達真空度が6Torrになった時点で貼付した。それを120 $^\circ\text{C}$ 2分およ

（上記反応性アクリル樹脂の官能基の20%が初期硬化する）をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面にアプリケーションでシート厚が80 μm になるように塗工し、70 $^\circ\text{C}$ にて10分間乾燥し熱硬化性シートを作成した（シートB）。次に、酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸とメタアクリル酸4-アミノエチルとの共重合体、 $M_w = 360,000$ 、 $T_g 35^\circ\text{C}$ 、OH値20とCOOH値20と NH_2 値40）を固形分100部に、反応性アクリルオリゴマー（アクリル酸ブチルとアクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、 $M_w = 3,500$ 、 $T_g -20^\circ\text{C}$ 、OH値150）を固形分で30部、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロックNCO=10.2%、固形分80%）72部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂と反応性アクリルオリゴ

び70 $^\circ\text{C}$ で1時間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でB、臨界面張力9dyn/cm、密着性は1 μm 幅経目試験で100/100であった。

実施例 5.6

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとアクリル酸の共重合体、 $M_w = 570,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH値40、COOH値40）固形分100部に、ブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネート2513、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック、NCO=10.2%、固形分80%）47部（この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）と、イソシアネート（日本ポリウレタン工業製、コロネートL、3モルのトリレンジイソシアネート（TDI）と1モルのトリメロールプロパンとを反応させたポリイソシアネートNCO=13.0、固形分75%）固形分で7部

マーの官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する）、Rf化合物（ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 50mol%とメタアクリル酸メチル50mol%との共重合体、重量平均分子量8,000）を10部（ C_8F_{17} 基の含有量は、全体に対して4.0WT%）よく攪拌しながら混合し先にシート上に膜厚が20 μm になるように同様にキャストニング、乾燥し熱硬化性被覆用シートを作成した。

次に、このシートを半径10cm高さ6cm底の半径6cmの銅板製（SS41）の皿状物に真空プレス（皿状の金型）によりシートを80 $^\circ\text{C}$ に加熱し貼付した。それを160 $^\circ\text{C}$ 30分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、臨界面張力11dyn/cm、密着性は1 μm 幅経目試験で100/100であった。

実施例 5.7

シートBに、酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂（メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸の共重合体、 $M_w = 450,000$ 、 $T_g 20^\circ\text{C}$ 、OH

価40、COOH基価20) 固形分100部に、アクリルポリオールオリゴマー(アクリル酸エチルとメタアクリル酸4-ヒドロキシブチルとの共重合体、 $M_w=5,000$ 、 $T_g=20^\circ\text{C}$ 、OH価100) 固形分で20部、ブロックイソシアネート(日本ポリウレタン工業製、コロネート2513) 固形分で47部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、エポキシ架橋剤(チバガイギー製、アラルグイドCY175、エポキシ当量160、OH価に対応させたエポキシ価220) 15部(反応性アクリル樹脂とアクリルポリオールオリゴマーとの官能基の30%が初期硬化)と、Rf化合物($\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 5.0mol%とメタアクリル酸メチル 5.0mol%との共重合体、 $M_w=3,000$)を固形分で4部(C_6F_{11} 基の含有量は、全体に対して、1.2WT%)をよく攪拌混合し、キャストイングにより塗工、乾燥し熱硬化性被覆用シートを作成した。

次に、このシートをインジェクションで、半径

1、厚み0.2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃で20分間乾燥後、140℃で5分間初期硬化させて被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、1Rの測定より15%であった。

得られた被覆物の90°折り曲げ($R=10\text{mm}$)による外観性、密着性及び、塗膜の鉛筆硬度を調べた。その結果を表6に示す。

実施例59

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w=3,680$ 、 $T_g=10^\circ\text{C}$ 、OH価40と NH_2 価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N)49部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し1.0当量のイソシアネート基を有する)、酸化チタン(平均粒径0.5μm)100部を3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物を希硝酸及び水洗浄処

50mm厚み10mmのディスクを成形できる金型にセットし、ポリエーテルイミドを射出し被覆した。これをさらに120℃で20分間加熱硬化し被覆物を作成した。この被覆物の硬度は鉛筆硬度でH、境界表面張力1.3 dyn/cm、密着性は1mm幅薄盤目試験で100/100であった。

実施例58

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、 $M_w=5,680$ 、 $T_g=35^\circ\text{C}$ 、COOH価20と NH_2 価40)を固形分100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのケトオキシムブロックNCO=7.3%、固形分60%)38部(この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、ニッケル粉(平均粒径0.1μm)150部を3本ミキシングロールでよく混練した。この混合物を希硝酸及び水洗浄処理した鋼板(SS4

1、厚み0.2mm)上に膜厚50μmになるように溶剤吹き付け塗工し、60℃で20分間乾燥後、140℃で10分間初期硬化させて被覆物を得た。この被覆物の初期硬化率は、1Rの測定より55%であった。

得られた被覆物の90°折り曲げ($R=10\text{mm}$)による外観性、密着性及び、塗膜の鉛筆硬度を調べた。その結果を表6に示す。

表 6

	外観性	密着性	鉛筆硬度
実施例58	良好	剥離無	H
実施例59	良好	剥離無	2H

(発明の効果)

本発明の被覆用シートの構成は上述の通りであり、硬化温度以下では、展延性及び可撓性に優れており、硬化後は強固な被膜を形成するシートである。このため、平面はもちろん、多少の凹凸や曲面を有する被着体表面へ“しわ”を生じること

なく良好に、かつ作業性よく被覆することができ
る。また、加熱前では各成分を接触させたとして
も硬化に至ることがないので、貯蔵安定性がよい
上に、この被覆用シートを製造する際には、各成
分を均一に混合することができ、物性のばらつき
が少なく、また外観の良好な被膜を得ることがで
きる。さらに、シート表面に各種機能を付与するこ
とができる。

このため、熱硬化性被覆用シートは、現在塗装
等で行われている自動車や家電製品、建材用の塗
装はもちろんのこと、家具や装飾用小物類の塗装
に好適であり、さらにインジェクション等の成形
では樹脂との一体成形も行える。

また、本発明の被覆物の製造方法によれば、被
着体の加工時に熱硬化性樹脂層に割れや剥がれ等
を生じることのない硬質の被膜を形成することが
できる。従って、箱型や皿型等に支障なく加工す
ることができるために、例えば、自動車用外板や
冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ等の家電製品、椅子、
机等の家具類等の物品材料として利用することが

できる。

4 図面の簡単な説明

図1図は結露試験を示した概略図である。

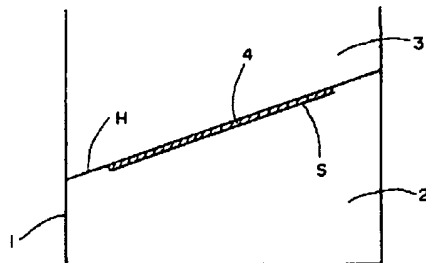
S…シート、H…被着体、4…被覆物。

以 上

出 願 人 積水化学工業株式会社

代 表 者 廣 田 昭

第 1 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.